

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

BADJI MOKHTAR ANNABA UNIVERSITY



جامعة باجي مختار - عنابة

UNIVERSITE BADJI MOKHTAR ANNABA

Année 2016

Faculté des Sciences

Département de CHIMIE

THESE

Présentée pour obtenir le diplôme de Doctorat en science

Option : Chimie physique

THEME

*Propriétés thermodynamiques globales des fluides purs
au voisinage de la région critique: Cas des n-alcane*

Présentée par : RIZI Aicha

Directeur de thèse

ABBACI Azzedine

Professeur

Université de Annaba

Devant le jury suivant:

Président:

DJEROUROU Abdelhafidh

Professeur

Université de Annaba

Examineurs:

BOUANZ Moncef

Professeur

Université de Carthage (Tunisie)

TOUMI Adel

Maitre de conférences

Université de Carthage (Tunisie)

BENNECER Badis

Professeur

Université de Guelma

AZZOUZ Salaheddine

Maitre de conférences

Université de Annaba

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

BADJI MOKHTAR ANNABA UNIVERSITY



جامعة باجي مختار - عنابة

UNIVERSITE BADJI MOKHTAR ANNABA

Année 2016

Faculté des Sciences

Département de CHIMIE

THESE

Présentée pour obtenir le diplôme de Doctorat en science

Option : Chimie physique

THEME

*Propriétés thermodynamiques globales des fluides purs
au voisinage de la région critique: Cas des n-alcane*

Présentée par : RIZI Aicha

Directeur de thèse

ABBACI Azzedine

Professeur Université de Annaba

Devant le jury suivant:

Président:

DJEROUROU Abdelhafidh

Professeur Université de Annaba

Examineurs:

BOUANZ Moncef

Professeur

Université de Carthage (Tunisie)

TOUMI Adel

Maitre de conférences

Université de Carthage (Tunisie)

BENNECER Badis

Professeur

Université de Guelma

AZZOUZ Salaheddine

Maitre de conférences

Université de Annaba

Remerciements

Ce travail de recherche a été réalisé dans le cadre d'une thèse de doctorat dans le laboratoire de synthèse et de biocatalyse organique (LSBO) à l'Université Badji Mokhtar Annaba.

En premier lieu, je tiens à exprimer ma reconnaissance et mes remerciements à monsieur le Professeur **Azzedine ABBACI**, le directeur de cette thèse, je le remercie pour sa patience, sa compréhension, sa grande disponibilité, ses précieux conseils et son aide indispensable qui ont rendu ce travail de thèse très enrichissant sur le plan scientifique.

Monsieur le professeur **Abdelhafidh DJERROUROU**, le directeur du laboratoire LSBO, m'a fait un grand honneur de présider ce jury de thèse, qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

Un grand remerciement à monsieur le professeur **Badis BENNECER** de l'Université de Guelma, département de physique et le docteur **Salaheddine AZZOUZ** de l'Université de Annaba, département de mécanique d'avoir accepté de juger ce travail, je remercie en particulier monsieur le Professeur **Moncef BOUANZ** et monsieur le docteur **Adel TOUMI** de l'Université de Carthage, Faculté des Sciences de Bizerte, Département de physique d'avoir fait le déplacement depuis la Tunisie et m'honorer de leurs présence autant que membre de jury.

Enfin, je remercie **mes parents, mon époux et mes frères**, qui m'ont soutenue pendant toutes ces années et sans lesquelles ce travail n'aurait été possible.

Il me reste à remercier mes amis et mes collègues **Anissa et Sabrina** pour leur encouragement et tous les moments inoubliables qu'on a passé ensemble.

Dédicaces

A mes chers parents

A mon mari Med Yazid et mes filles Selma Rihem
et Rania Belkiss

A mes frères Walid, Med Yazid et Farid.

A mes belles sœurs Sara et Raja et ma nièce Mey.

Résumé

Résumé en français

Ce travail est consacré à l'étude des propriétés thermodynamiques des fluides purs autour de leurs points critiques. Nous appliquons le modèle du crossover sur les données expérimentales: pression, masse volumique et température (P, ρ, T). Les analyses nous mènent à la détermination d'un système de paramètres dépendant de chaque substance afin d'établir une équation d'état. L'ajustement des données expérimentales de la chaleur spécifique isochorique et isobarique (C_v, C_p), permet de déterminer des paramètres calorifiques pour l'obtention d'une équation fondamentale. La fiabilité du modèle du crossover est vérifiée par la comparaison des mesures expérimentales avec celles calculées par ce dernier. Notre choix s'est porté sur les n-alcane (C1-C6) pour leurs importances technologiques et industrielles d'une part, et d'autre part pour la régularité de leurs structures qui reflète la régularité de leurs propriétés thermodynamiques. Nous présentons également les équations utilisées pour la description du comportement thermodynamique de ces substances. Enfin, un programme de calcul sur ordinateur basé sur un calcul en langage FORTRAN est présenté.

Mots clés: équation d'état, modèle du crossover, point critique, fluctuations, n-alcane.

Résumé en anglais

Abstract:

This work is devoted essentially to study thermodynamic properties of pure fluids around a critical point. We have applied the crossover model on experimental data: pressure, density and temperature (P, ρ, T), their adjustment leads to the determination of a system of parameters that depends on each substance in order to build an equation of state. Furthermore, the adjustment of experimental data of isochoric and isobaric specific heat (C_v, C_p) has allowed to determine calorific parameters in order to obtain a fundamental equation. The model reliability was checked by comparing experimental measurements with those obtained using the model.

We have chosen the n-alkanes (C1-C6) for their technological and industrial importance, in one hand and for their structure regularity which reflects their thermodynamic properties regularity in the other hand. In addition, we presented the equations used to describe thermodynamic properties of these substances. In the last step, a computing program based on FORTRAN language has been presented.

Key words: equation of state, crossover model, critical point, fluctuations, n-alkanes.

Résumé en arabe

ملخص

يهتم هذا العمل بدراسة الخواص الديناميكية الحرارية للموائع النقية حول نقطة حرجهم. وقع تطبيق نظرية « كروس اوفر » على النتائج التجريبية المتوفرة من الكتلة الحجمية, من ضغط, و من درجة الحرارة. يؤدي تعديل النتائج, إلى تعريف نظام عددي يتوقف على نوعية المائع الحصول على معادلة الحالة. إضافة إلى ذلك, تعديل النتائج التجريبية للحرارة الخاصة ذات الحجم الثابت و ذات الضغط الثابت, يؤدي إلى تعريف الأعداد الحرجية لإيجاد معادلة أساسية. إثبات مدى صحة النظرية بمقارنة القياسات التجريبية مع التي قيست بواسطة النموذج. الخيار وقع على عائلة الالكان (من الميثان حتى الهكسان) لمدى ضرورة استعمالاتهم في المجال التكنولوجي و الصناعي من جهة, و من جهة أخرى, لاستمرارية صيغتهم التي تعكس استمرارية خواصهم الحرارية الديناميكية. يتم تقديم أيضا المعادلات المستعملة لوصف السلوك الحراري الديناميكي لهذه الموائع. في النهاية, يقدم برنامج الحساب على الحاسوب بلغة فورترن.

الكلمات المفتاحية

معادلة حالة, نموذج كروس اوفر, النقطة الحرجة, تدبذبات حرارية حركية, الالكان.

Symboles et abréviations

A : Energie libre de Helmholtz.

\tilde{A}_j : Paramètres de pression analytique.

\tilde{A} : Energie de Helmholtz adimensionnelle.

$\Delta\tilde{A}_r$: Energie libre renormalisée.

\tilde{A}_0 : Fonction analytique de l'énergie.

$a_{05}, a_{06}, a_{14}, a_{22}$: Paramètres classiques lié à l'équation d'énergie renormalisée.

AAD : Déviation moyenne absolue.

c : Paramètre de mélange (paramètre d'échelle).

c_ρ : Paramètre d'échelle lié à la masse volumique.

c_t : Paramètre d'échelle lié à la température.

C_v : Chaleur spécifique à volume constant.

C_p : Chaleur spécifique à pression constante.

C_s : Vitesse du son.

\tilde{C}_p : Chaleur spécifique réduite à pression constante.

\tilde{C}_v : Chaleur spécifique réduite à volume constant.

d : Dimensionnalité de l'espace.

d_l : Paramètre analytique de l'équation d'état.

G : Fonction de corrélation.

h : Champ d'ordre (champ thermodynamique).

H : Enthalpie.

\tilde{H} : Enthalpie adimensionnelle.

K_T : Coefficient de compressibilité isotherme.

K_B : Constante de Boltzman.

l^* : Paramètre du point de rencontre.

l : Paramètre de flux.

M : Paramètre d'ordre.

N : Constante de renormalisation.

P : Pression.

P_c : Pression critique.

\tilde{P} : Pression adimensionnelle.

r : Distance entre particules.
 ρ : Masse volumique.
 ρ_c : Masse volumique critique.
 $\tilde{\rho}$: Masse volumique réduite.
 S : Entropie.
 \tilde{S} : Entropie adimensionnelle.
 T : Température.
 T_c : Température critique.
 \tilde{T} : Température adimensionnelle.
 t : Température réduite.
 U : Energie interne.
 \tilde{U} : Energie interne adimensionnelle.
 u : Constante de couplage.
 u^* : Constante de couplage au point fixe.
 V : Volume.
 W : vitesse de son.
 \tilde{W} : vitesse de son adimensionnelle.
 $\alpha, \beta, \delta, \eta, \omega, \omega_a$: Exposants critiques universels.
 χ : Susceptibilité.
 $\tilde{\chi}$: Susceptibilité réduite.
 Y : Fonction de crossover.
 Z : Fonction de partition.
 Z_M, Z_t, Z_u : Fonction d'homogénéité.
 Λ : Nombre d'onde de coupure.
 ξ : Longueur de corrélation.
 ϕ : Paramètre d'ordre de fluctuation.
 D, K, T, U, V : Fonction d'échelles.
 μ : Potentiel chimique.
 $\tilde{\mu}$: Potentiel chimique réduite.
 $\tilde{\mu}_0$: Fonction analytique du potentiel chimique.
 $\tilde{\mu}_j$: Paramètre calorifique.

Sommaire

| | |
|-----------------------|---|
| Introduction générale | 1 |
| Bibliographie | 5 |

Chapitre I: Modèle du crossover

I. Partie 1: Phénomène critique

| | |
|---|----|
| I.1. Introduction | 8 |
| I.2. Transition liquide-vapeur (liquide-gaz) | 8 |
| I.3. Isothermes d'Andrews | 10 |
| I.4. Equation classique | 11 |
| I.4.1. Exemple de l'équation de Van der Waals | 11 |
| I.4.2. Présentation du point critique | 12 |
| I.5. Puissances asymptotiques lois d'homogénéités | 12 |
| I.6. Théorie de groupe renormalisation | 17 |

I. Partie 2: Théorie de crossover

| | |
|---|----|
| I.1. Introduction | 24 |
| I.2. Théorie de crossover | 25 |
| I.3. Amplitudes et rapports d'amplitudes | 29 |
| I.4. Modèle du crossover de Landau à six termes | 32 |
| I.5. Application du modèle du crossover aux n-alcanes | 34 |
| I.5.1. Equation d'état | 36 |
| I.5.2. Présentation du programme de calcul | 37 |
| I.5.3. Résultats et discussion | 38 |
| Bibliographie | 40 |

Chapitre II: Application au méthane

II. Partie 1: Equations d'état et données expérimentales

| | |
|---|----|
| II. 1. Introduction | 46 |
| II.2. Equations d'état du méthane | 47 |
| II.3. Données expérimentales du méthane | 48 |
| II.3.1. Paramètres critiques | 48 |

| | |
|---|----|
| II.3.2. Données expérimentales (P, ρ, T) | 49 |
| II.3.3. Données expérimentales de la chaleur spécifique isochorique C_v | 52 |
| II.3.4. Données expérimentales de la chaleur spécifique isobarique C_p | 52 |
| II.3.5. Données expérimentales de la vitesse du son C_s | 53 |

II. Partie 2: Résultats et discussion

| | |
|---|----|
| II.1. Application au méthane | 55 |
| II.2. Résultats et discussion | 55 |
| II.2.1. Comparaison avec des données expérimentales (P, ρ, T) | 55 |
| II.2.2. Comparaison des propriétés calorifiques | 57 |
| II.2.2.1. Données expérimentales de la chaleur spécifique isochorique C_v | 57 |
| II.3. Amplitudes et rapports entre amplitudes | 58 |
| II.4. Conclusion | 59 |
| Bibliographie | 62 |

Chapitre III: Application à l'éthane

III. Partie 1: Equations d'état et données expérimentales

| | |
|--|----|
| III.1. Introduction | 70 |
| III.2. Equations d'état de l'éthane | 71 |
| III.3. Données expérimentales de l'éthane | 71 |
| III.3.1. Paramètres critiques | 71 |
| III.3.2. Données expérimentales (P, ρ, T) | 72 |
| III.3.3. Données expérimentales de la chaleur spécifique isochorique C_v | 74 |
| III.3.4. Données expérimentales de la chaleur spécifique isobarique C_p | 75 |
| III.3.5. Données expérimentales de la vitesse du son C_s | 75 |

III. Partie 2: Résultats et discussion

| | |
|--|----|
| III.1. Application à l'éthane | 78 |
| III.2. Résultats et discussion | 79 |
| III.2.1. Comparaison avec des données expérimentales (P, ρ, T) | 79 |
| III.2.2. Comparaison Propriétés calorifiques | 82 |
| III.2.2.1. Données expérimentales de la chaleur spécifique Isochorique C_v | 82 |
| III.2.2.2. Données expérimentales de la chaleur spécifique isobarique C_p | 83 |

| | |
|---|----|
| III.3. Amplitudes et rapports ente amplitudes | 85 |
| III.4. Conclusion | 86 |
| Bibliographie | 89 |

Chapitre IV: Application au n-propane

IV. Partie 1: Equations d'état et données expérimentales

| | |
|--|-----|
| IV.1. Introduction | 95 |
| IV.2. Equations d'état du n-propane | 95 |
| IV.3. Données expérimentales du n-propane | 96 |
| IV.3.1. Paramètres critiques | 96 |
| IV.3.2. Données expérimentales (P, ρ, T) | 97 |
| V.3.3. Données expérimentales de la chaleur spécifique isochorique C_v | 98 |
| IV.3.4. Données expérimentales de la chaleur spécifique isobarique C_p | 99 |
| IV.3.5. Données expérimentales de la vitesse du son C_s | 100 |

IV. Partie 2: Résultats et discussion

| | |
|-------------------------|-----|
| Résultats et discussion | 102 |
| Bibliographie | 105 |

Chapitre V: Application au n-butane

V. Partie 1: Equations d'état et données expérimentales

| | |
|--|-----|
| V.1. Introduction | 111 |
| V.2. Equations d'état du n-butane | 112 |
| V.3. Données expérimentales du n-butane | 112 |
| V.3.1. Paramètres critiques | 112 |
| V.3.2. Données expérimentales (P, ρ, T) | 113 |
| V.3.3. Données expérimentales de la chaleur spécifique isochorique C_v | 114 |
| V.3.4. Données expérimentales de la chaleur spécifique isobarique C_p | 115 |
| V.3.5. Données expérimentales de la vitesse du son C_s | 115 |

V. Partie 2: Résultats et discussion

| | |
|------------------------------|-----|
| V.1. Application au n-butane | 117 |
| V.2. Résultats et discussion | 117 |

| | |
|---|-----|
| V.2.1. Comparaison avec des données expérimentales (P, ρ, T) | 117 |
| VI.2.2. Comparaison des propriétés calorifiques | 120 |
| VI.2.2.1. Données expérimentales de la chaleur spécifique isochorique C_v | 120 |
| V.3. Amplitudes et rapports entre amplitudes | 123 |
| V.4. Conclusion | 123 |
| Bibliographie | 125 |

Chapitre VI: Application au n-pentane

VI. Partie 1: Equations d'état et données expérimentales

| | |
|---|-----|
| VI. 1. Introduction | 130 |
| VI.2. Equations d'état du n-pentane | 131 |
| VI.3. Données expérimentales du n-pentane | 132 |
| VI.3.1. Paramètres critiques | 132 |
| VI.3.2. Données expérimentales (P, ρ, T) | 132 |
| VI.3.3. Données expérimentales de la chaleur spécifique isochorique C_v | 134 |
| VI.3.4. Données expérimentales de la chaleur spécifique isobarique C_p | 134 |
| VI.3.5. Données expérimentales de la vitesse du son C_s | 134 |

VI. Partie 2: Résultats et discussion

| | |
|---|-----|
| VI.1. Application au n-pentane | 137 |
| VI.2. Résultats et discussion | 137 |
| VI.2.1. Comparaison avec des données expérimentales (P, ρ, T) | 137 |
| VI.2.2. Comparaison des propriétés calorifiques | 140 |
| VI.2.2.1. Données expérimentales de la chaleur spécifique isochorique C_v | 140 |
| VI.2.2.2. Données expérimentales de la chaleur spécifique isobarique C_p | 141 |
| VI.3. Amplitudes et rapports entre amplitudes | 142 |
| VI.4. Conclusion | 143 |
| Bibliographie | 145 |

Chapitre VII: Application au n-hexane

VII. Partie 1: Equations d'état et données expérimentales

| | |
|-------------------------------------|-----|
| VII. 1. Introduction | 150 |
| VII.2. Equations d'état du n-hexane | 151 |

| | |
|--|-----|
| VII.3. Données expérimentales du n-hexane | 152 |
| VII.3.1. Paramètres critiques | 152 |
| VII.3.2. Données expérimentales (P, ρ, T) | 152 |
| VII.3.3. Données expérimentales de la chaleur spécifique isochorique C_v | 153 |
| VII.3.4. Données expérimentales de la chaleur spécifique isobarique C_p | 153 |
| VII.3.5. Données expérimentales de la vitesse du son C_s | 154 |

VII. Partie 2: Résultats et discussion

| | |
|--|-----|
| VII.1. Application au n-hexane | 157 |
| VII.2. Résultats et discussion | 157 |
| VII.2.1. Comparaison avec des données expérimentales (P, ρ, T) | 157 |
| VII.2.2. Comparaison des Propriétés calorifiques | 160 |
| VII.2.2.1. Données expérimentales de la chaleur spécifique isochorique C_v | 160 |
| VII.2.2.2. Données expérimentales de la chaleur spécifique isobarique C_p | 168 |
| VII.3. Amplitudes et rapports entre amplitudes | 171 |
| VII.4. Conclusion | 172 |
| Bibliographie | 174 |
| Conclusion générale | 178 |
| Bibliographie | 183 |
| Annexe 1 | |
| Annexe 2 | |

Liste des tableaux

Chapitre I

| | |
|--|----|
| Tableau I-1: Lois de puissance asymptotique pour les propriétés thermodynamiques. | 16 |
| Tableau I-2: Valeurs des exposants critiques pour les fluides. | 17 |
| Tableau I-3: Coefficient dans l'expansion de la fonction d'échelles. | 30 |
| Tableau I-4: Constantes universelles dans la région critique. | 30 |
| Tableau I-5: Rapports entre amplitudes critiques. | 32 |

Chapitre II

| | |
|--|----|
| Tableau II-1: Propriétés physico-chimiques du méthane. | 46 |
| Tableau II-2: Paramètres critiques du méthane. | 48 |
| Tableau II-3: Données expérimentales (P , ρ , T) du méthane. | 51 |
| Tableau II-4: Données expérimentales de la chaleur spécifique isochorique C_v du méthane. | 52 |
| Tableau II-5: Données expérimentales de la chaleur spécifique isobarique C_p du méthane. | 52 |
| Tableau II-6: Données expérimentales de la vitesse du son C_s dans le méthane. | 53 |
| Tableau II-7: Paramètres dépendants du système liés au méthane. | 58 |
| Tableau II-8: Amplitudes critiques du méthane. | 59 |

Chapitre III

| | |
|--|----|
| Tableau III-1: Propriétés physico-chimiques de l'éthane. | 70 |
| Tableau III-2: Paramètres critiques de l'éthane. | 72 |
| Tableau III-3: Données expérimentales (P , ρ , T) de l'éthane. | 73 |
| Tableau III-4: Données expérimentales de la chaleur spécifique isochorique C_v de l'éthane. | 74 |
| Tableau III-5: Données expérimentales de la chaleur spécifique isobarique C_p de l'éthane. | 75 |
| Tableau III-6: Données expérimentales de la vitesse du son C_s dans l'éthane. | 76 |
| Tableau III-7: Paramètres dépendants du système liés à l'éthane. | 85 |
| Tableau III-8: Amplitudes critiques de l'éthane. | 86 |

Chapitre IV

| | |
|--|-----|
| Tableau IV-1: Propriétés physico-chimiques du n-propane. | 95 |
| Tableau IV-2: Paramètres critiques du n-propane. | 97 |
| Tableau IV-3: Données expérimentales (P , ρ , T) du n-propane. | 98 |
| Tableau IV-4: Données expérimentales de la chaleur spécifique isochorique C_v du n-propane. | 99 |
| Tableau IV-5: Données expérimentales de la chaleur spécifique isobarique C_p du n-propane. | 100 |
| Tableau IV-6: Données expérimentales de la vitesse du son C_s dans le n-propane. | 100 |

Chapitre V

| | |
|---|-----|
| Tableau V-1: Propriétés physico-chimiques du n-butane. | 111 |
| Tableau V-2: Paramètres critiques du n-butane. | 113 |
| Tableau V-3: Données expérimentales (P , ρ , T) du n-butane. | 114 |
| Tableau V-4: Données expérimentales de la chaleur spécifique isochorique C_v du n-butane. | 114 |
| Tableau V-5: Données expérimentales de la chaleur spécifique isobarique C_p du n-butane. | 115 |
| Tableau V-6: Données expérimentales de la vitesse du son C_s dans le n-butane. | 115 |
| Tableau V-7: Chaleur spécifique isochorique C_v calculée liées au n-butane à $\rho = \rho_c$. | 121 |
| Tableau V-8: Paramètres dépendants du système liés au n-butane. | 122 |
| Tableau V-9: Amplitudes critiques du n-butane. | 123 |

Chapitre VI

| | |
|--|-----|
| Tableau VI-1: Propriétés physico-chimiques du n-pentane. | 130 |
| Tableau VI-2: Paramètres critiques du n-pentane. | 132 |
| Tableau VI-3: Données expérimentales (P , ρ , T) du n-pentane. | 133 |
| Tableau VI-4: Données expérimentales de la chaleur spécifique isochorique C_v du n-pentane. | 134 |

| | |
|---|-----|
| Tableau VI-5: Données expérimentales de la chaleur spécifique isobarique C_p du n-pentane. | 134 |
| Tableau VI-6: Données expérimentales de la vitesse du son C_s dans le n-pentane. | 135 |
| Tableau VI-7: Paramètres dépendants du système liés au n-pentane. | 142 |
| Tableau VI-8: Amplitudes critiques du n-pentane. | 143 |

Chapitre VII

| | |
|--|-----|
| Tableau VII-1: Propriétés physico-chimiques du n-hexane. | 150 |
| Tableau VII-2: Paramètres critiques du n-hexane. | 152 |
| Tableau VII-3: Données expérimentales (P, ρ, T) du n-hexane. | 153 |
| Tableau VII-4: Données expérimentales de la chaleur spécifique isochorique C_v du n-hexane. | 153 |
| Tableau VII-5: Données expérimentales de la chaleur spécifique isobarique C_p du n-hexane. | 154 |
| Tableau VII-6: Données expérimentales de la vitesse du son C_s dans le n-hexane. | 154 |
| Tableau VII-7: Paramètres dépendants du système du n-hexane. | 170 |
| Tableau VII-8: Amplitudes critiques du n-hexane. | 171 |

Liste des figures

Chapitre I

| | |
|--|----|
| Figure I-1: Diagramme de phase d'un fluide (P, T). | 8 |
| Figure I-2: Masses volumiques des phases liquides et gazeuses le long de la courbe de coexistence. Les masses volumiques se rejoignent au point critique. | 9 |
| Figure I-3: Courbe de l'équation de Van der waals. | 10 |
| Figure I-4: Ensemble des isothermes déterminant la zone de coexistence liquide-vapeur. | 11 |

Chapitre II

| | |
|--|----|
| Figure II-1: Déviation relative aux valeurs expérimentales de pression obtenues par Händel et al et celles calculées à partir du modèle du crossover. Les déviations sont rapportées en fonction de l'inverse de la susceptibilité. | 56 |
| Figure II-2: Chaleur spécifique isochorique du méthane. Représentation des données expérimentales obtenues par Roder par des cercles, les valeurs calculées à partir du modèle par une courbe. | 57 |

Chapitre III

| | |
|---|----|
| Figure III-1: Déviation relative des valeurs expérimentales de pression obtenues par Douslin et Harrison et celles calculées à partir du modèle du crossover. Les déviations sont rapportées en fonction de l'inverse de la susceptibilité. | 79 |
| Figure III-2: Déviation relative des valeurs expérimentales de pression obtenues par Funke et al et celles calculées à partir du modèle du crossover. Les déviations sont rapportées en fonction de l'inverse de la susceptibilité. | 80 |
| Figure III-3: Déviation relative des valeurs expérimentales de pression obtenues par Claus et al et celles calculées à partir du modèle du crossover. Les déviations sont rapportées en fonction de l'inverse de la susceptibilité. | 81 |
| Figure III-4: Chaleur spécifique isochorique dans la région critique de l'éthane. Les symboles représentent les données expérimentales de Abdulagatov pour la masse volumique critique. La courbe représente les valeurs calculées à partir du modèle. | 82 |

| | |
|---|----|
| Figure III-5: Comparaison du comportement de la Chaleur spécifique isobarique rapportée par Miyazaki et al en fonction des masses volumiques avec celles calculées à partir du modèle du crossover. Les symboles représentent les valeurs expérimentales et les étoiles représentent celles calculées. | 83 |
| Figure III-6: Comparaison du comportement de la Chaleur spécifique isobarique rapportée par Bier et al en fonction de la masse volumique avec celles calculées à partir du modèle du crossover. Les symboles représentent les valeurs expérimentales et les étoiles représentent celles calculées. | 84 |

Chapitre V

| | |
|---|-----|
| Figure V-1: Déviation relative des valeurs expérimentales de pression obtenues par Beattie et al et celles calculées à partir du modèle du crossover. Les déviations sont rapportées en fonction de l'inverse de la susceptibilité. | 118 |
| Figure V-1-1: Déviation relative des valeurs expérimentales de pression obtenues par Beattie et al et celles calculées à partir du modèle du crossover. Les déviations sont rapportées en fonction de l'inverse de la susceptibilité lorsque $\tilde{\chi}_T^{-1} \leq 0.025$. | 119 |
| Figure V-1-2: Déviation relative des valeurs expérimentales de pression obtenues par Beattie et al et celles calculées à partir du modèle du crossover. Les déviations sont rapportées en fonction de l'inverse de la susceptibilité lorsque $0.025 \leq \tilde{\chi}_T^{-1} \leq 2.5$. | 119 |
| Figure V-2: Chaleur spécifique isochorique du n-butane prédit par le modèle du crossover. | 122 |

Chapitre VI

| | |
|--|-----|
| Figure VI-1: Déviation relative des valeurs expérimentales de pression obtenues par Kurumov et Grigoriev et celles calculées à partir du modèle du crossover. Les déviations sont rapportées en fonction de l'inverse de la susceptibilité. | 138 |
| Figure VI-1-1: Déviation relative des valeurs expérimentales de pression obtenues par Kurumov et Grigoriev et celles calculées à partir du modèle du crossover. Les déviations sont rapportées en fonction de l'inverse de la susceptibilité lorsque $\tilde{\chi}_T^{-1} \leq 0.2$. | 139 |

| | |
|---|-----|
| Figure VI-1-2: Déviation relative des valeurs expérimentales de pression obtenues par Kurumov et Grigoriev et celles calculées à partir du modèle du crossover. Les déviations sont rapportées en fonction de l'inverse de la susceptibilité lorsque $0.2 \leq \tilde{\chi}_T^{-1} \leq 2.5$. | 139 |
| Figure VI-2: Chaleur spécifique isochorique du n-pentane. Représentation des données expérimentales obtenues par Abdulagatov et la. La courbe représente les valeurs calculées. | 140 |
| Figure VI-3: Comparaison des valeurs expérimentales de la chaleur spécifique isobarique rapportée par Grigoryev et al en fonction des masses volumiques avec celles calculées à partir du modèle du crossover. Les symboles représentent les valeurs expérimentales et la courbe représente les valeurs calculées. | 141 |

Chapitre VII

| | |
|---|-----|
| Figure VII-1: Déviation relative des valeurs expérimentales de pression obtenues par Kurumov et Grigoryev et celles calculées par le modèle du crossover. Les déviations sont rapportées en fonction de l'inverse de la susceptibilité. | 158 |
| Figure VII-1-1: Déviation relative des valeurs expérimentales de pression obtenues par Kurumov et Grigoryev et celles calculées par le modèle du crossover. Les déviations sont rapportées en fonction de l'inverse de la susceptibilité lorsque $\tilde{\chi}_T^{-1} \leq 0.2$. | 159 |
| Figure VII.1-2: Déviation relative aux valeurs expérimentales de pression obtenues par Kurumov et Grigoryev et celles calculées par le modèle du crossover. Les déviations sont rapportées en fonction de l'inverse de la susceptibilité lorsque $0.2 \leq \tilde{\chi}_T^{-1} \leq 2.5$. | 160 |
| Figure VII-2(a): Chaleur spécifique isochore dans la région critique du n-hexane. Les symboles représentent les données expérimentales de Amirkhanov et al pour la masse volumique $\rho = 285.714 \text{ kg/m}^3$. La courbe représente les valeurs calculées à partir du modèle du crossover. | 161 |

| | |
|---|-----|
| <p>Figure VII-2(b): Chaleur spécifique isochore dans la région critique du n-hexane. Les symboles représentent les données expérimentales de Amirkhanov et al pour la masse volumique $\rho = 250 \text{ kg/m}^3$. La courbe représente les valeurs calculées à partir du modèle.</p> | 164 |
| <p>Figure VII-2(c): Chaleur spécifique isochore dans la région critique du n-hexane. Les symboles représentent les données expérimentales de Amirkhanov et al pour la masse volumique $\rho = 234.082 \text{ kg/m}^3$. La courbe représente les valeurs calculées à partir du modèle.</p> | 164 |
| <p>Figure VII-2(d): Chaleur spécifique isochore dans la région critique du n-hexane. Les symboles représentent les données expérimentales de Amirkhanov et al à la masse volumique $\rho = 227.272 \text{ kg/m}^3$. La courbe représente les valeurs calculées à partir du modèle.</p> | 165 |
| <p>Figure VII-2(e): Chaleur spécifique isochore dans la région critique du n-hexane. Les symboles représentent les données expérimentales de Amirkhanov et al pour la masse volumique $\rho = 222.222 \text{ kg/m}^3$. La courbe représente les valeurs calculées à partir du modèle.</p> | 165 |
| <p>Figure VII-2(f): Chaleur spécifique isochore dans la région critique du n-hexane. Les symboles représentent les données expérimentales de Amirkhanov et al et al pour la masse volumique $\rho = 210.084 \text{ kg/m}^3$. La courbe représente les valeurs calculées à partir du modèle.</p> | 162 |
| <p>Figure VII-2(g): Chaleur spécifique isochore dans la région critique du n-hexane. Les symboles représentent les données expérimentales de Amirkhanov et al pour la masse volumique $\rho = 196.0078 \text{ kg/m}^3$. La courbe représente les valeurs calculées à partir du modèle du crossover.</p> | 162 |
| <p>Figure VII-2(h): Chaleur spécifique isochore dans la région critique du n-hexane. Les symboles représentent les données expérimentales de Amirkhanov et al pour la masse volumique $\rho = 186.915 \text{ kg/m}^3$. La courbe représente les valeurs calculées à partir du modèle.</p> | 163 |

| | |
|---|-----|
| <p>Figure VII-2(i): Chaleur spécifique isochore dans la région critique du n-hexane. Les symboles représentent les données expérimentales de Amirkhanov et al pour la masse volumique $\rho = 165.83 \text{ kg/m}^3$. La courbe représente les valeurs calculées à partir du modèle.</p> | 166 |
| <p>Figure VII-2(j): Chaleur spécifique isochore dans la région critique du n-hexane. Les symboles représentent les données expérimentales de Amirkhanov et al pour la masse volumique $\rho = 142.857 \text{ kg/m}^3$. La courbe représente les valeurs calculées à partir du modèle.</p> | 166 |
| <p>Figure VII-2(k): Chaleur spécifique isochore dans la région critique du n-hexane. Les symboles représentent les données expérimentales de Amirkhanov et al pour la masse volumique $\rho = 140.449 \text{ kg/m}^3$. La courbe représente les valeurs calculées à partir du modèle.</p> | 167 |
| <p>Figure VII-2(l): Chaleur spécifique isochore dans la région critique du n-hexane. Les symboles représentent les données expérimentales de Amirkhanov et al pour la masse volumique $\rho = 120.336 \text{ kg/m}^3$. La courbe représente les valeurs calculées à partir du modèle.</p> | 167 |
| <p>Figure VII-2(m): Chaleur spécifique isochore dans la région critique du n-hexane. Les symboles représentent les données expérimentales de Amirkhanov et al pour la masse volumique $\rho = 100.00 \text{ kg/m}^3$. La courbe représente les valeurs calculées à partir du modèle.</p> | 168 |
| <p>Figure VII-3a: Chaleur spécifique isobarique rapportée par Gerasimov et al en fonction des masses volumiques avec celles calculées à partir du modèle du crossover. Les symboles représentent les valeurs expérimentales et la courbe représente les valeurs calculées.</p> | 169 |
| <p>Figure VII-3b: Chaleur spécifique isobarique rapportée par Gerasimov et al en fonction des masses volumiques avec celles calculées à partir de modèle du crossover. Les symboles représentent les valeurs expérimentales. La courbe représente les valeurs calculées. Les pressions expérimentales sont corrigées d'une valeur de 0.02 MPa.</p> | 170 |

Introduction générale

Une des particularités des propriétés thermodynamiques des corps purs, autour de la région critique, dans des intervalles de températures et de pressions les plus larges possibles est sa nécessité de prédire et d'optimiser des procédés et des composés dans l'industrie chimique. Les données expérimentales sont toujours préférables, il n'est pas concevable d'acquérir l'ensemble des données nécessaires à la recherche des conditions opératoires optimales des procédés. Il arrive parfois que ces données soient non disponibles ou imprécises. Dans tous les cas, l'information reste cruciale et cela conduit naturellement à l'utilisation des modèles thermodynamiques fidèles aux applications.

La modélisation est un outil précieux d'acquisition de connaissances pouvant être utilisé pour orienter des vérifications expérimentales avant la construction effective d'une unité de production.

Lorsque nous cherchons à déterminer les propriétés thermodynamiques d'un corps pur par modélisation, l'une des premières difficultés réside dans le choix de l'équation d'état. De nombreuses équations d'état ont été proposées et restes valables aux mises au point. Parmi les plus utilisées, nous citons, les **équations cubiques** qui sont dans la plupart des dérivées de l'équation d'état développée à l'origine par **Van der waals [1]**. Elle comprend un terme représentant les forces d'attraction et un terme représentant les interactions répulsives basées sur le **modèle de sphères dures**. Parmi ces équations cubiques les plus simples sont celle de **Redlich-Kwong** et l'équation de Peng Robinson [2, 3].

L'équation d'état est une équation qui résout et simplifie le calcul des propriétés thermodynamiques des fluides. Pour une phase de masse unitaire, deux grandeurs suffisent pour déterminer l'état d'un système. Il en résulte, l'existence d'équations reliant chaque variable d'état à deux d'entre elles d'une manière indépendante: $V = f(P, T)$. Selon le problème posé, nous retenons le plus souvent les couples suivants: (pression, volume), (pression, température), (température, volume).

De nouvelles équations d'état ont été proposées récemment pour les fluides autour du point critique, telles que l'équation de Span et Wagner [4, 5].

Le point critique d'un fluide est un point où le fluide, ne répond ni aux propriétés de la première phase ni ceux de la deuxième, lors d'une transformation de phase. Les observations montrent l'apparition de fluctuations qui deviennent prépondérantes

et induisent souvent à des divergences dans les différentes mesures des propriétés thermodynamiques des fluides, ce qui rend la compréhension du comportement du fluide dans cette région ambiguë. Le phénomène critique associé à la transition de phase liquide-vapeur a été étudié durant plusieurs décennies en commençant par les travaux d'Andrews [6] et de Van der Waals [1] qui ont pu expliquer le comportement des fluides dans la région classique. Ces équations d'états classiques étaient incapables de reproduire les valeurs des grandeurs thermodynamiques autour du point singulier (point critique) dans un large domaine de températures et de masses volumiques.

Plusieurs équipes de recherche se sont intéressées à la détermination du comportement thermodynamique lié aux n-alcanes, autour du point singulier, en appliquant différentes équations d'état, nous citons Jin et al, [7] Povodyrev et al. [8] et Kiselev [9]. Ces chercheurs ont développé l'équation d'état de crossover pour les fluides purs et les mélanges binaires, où ils ont incorporé les lois d'échelles, asymptotiquement près du point critique qui a transformé cette équation à une expansion classique régulière loin du point critique. Suite à cela, Kiselev a utilisé l'équation modifiée de Patel-Teja [10, 11].

Par la suite, plusieurs équations d'états ont été établies par de nombreux chercheurs [12], afin de prédire les valeurs des grandeurs thermodynamiques au voisinage du point critique en éliminant la discontinuité déjà observée pour les équations d'état mentionnées ci-dessus.

En 1990, Chen et al ont mis au point une équation d'état qui étudie le comportement thermodynamique global des fluides tel que la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone [12] [Chen, Albright et Senger], dans un large intervalle de températures et de masses volumiques. Subséquemment, sur la base des travaux de [CAS], l'équipe de [Chen, Albright, Tang et Senger] a appliqué le modèle du crossover par le développement de Landau à deux termes de l'énergie libre de Helmholtz, qui se base sur la théorie de groupe de renormalisation du phénomène critique. Ce modèle avait pour but d'unifier deux formalismes distincts, l'un valable au voisinage du point critique et l'autre loin du point critique (région supercritique) [13].

Dans ce travail nous nous sommes intéressés au comportement des propriétés thermodynamiques des fluides en dessous du point critique, dite région classique, autour et au-dessus du ce point singulier (région supercritique).

Il est à noter que les fluides supercritiques sont des fluides atteignant des températures qui dépassent leurs températures critiques. La technologie des fluides supercritiques (SCF)

est une nouvelle technologie très importante dans l'ingénierie de la pétrochimie, et de la biotechnologie. Cette technologie est utilisée pour les méthodes d'extraction [14-16]: -séparation des huiles- du biocarburant- les réactions chimiques

Dans ce travail, nous envisageons de déterminer une fonction d'état en appliquant le modèle du crossover par le développement de Landau à six termes de l'énergie libre de Helmholtz renormalisée, sur les six premiers n-alcane, à l'exception du n-propane. Nous avons trouvé des difficultés à formaliser une fonction d'état de cette substance pour des raisons que nous allons élucider dans la partie réservée à cette substance. Les n-alcane (C_1-C_6) sont des substances non polaires, molécules apolaires associées par des interactions de type Van der Waals. Ces substances sont des molécules importantes dans l'industrie, la régularité de leurs propriétés thermodynamiques qui fait leurs importances dans l'utilisation, notamment dans les chaînes latérales des aminoacides et dans les lipides. L'étude des propriétés thermodynamiques des n-alcane au voisinage de la région critique a pour but d'apporter une contribution aux études publiées abordant cette thématique. Par ailleurs, l'abondance de la disponibilité des données expérimentales liées aux substances étudiées et rapportées par différents auteurs, nous a incité à démontrer la fiabilité de notre modèle et de reproduire ces données avec une grande précision indiquée par des déviations minimales entre les valeurs calculées par notre modèle et celles mesurées.

Ce manuscrit est composé de sept chapitres:

Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique des différentes théories traitant le phénomène critique ainsi que les détails théoriques du modèle du crossover. Chacun des six chapitres restant est composé de deux parties: Une partie qui englobe les différentes informations liées à la substance telles-que: son utilisation, ses propriétés physico-chimiques, les différentes équations d'état, les paramètres critiques et les données expérimentales des propriétés thermodynamiques trouvées dans la littérature. La deuxième partie est consacrée à l'application du modèle du crossover pour chaque substance ainsi que les résultats obtenus.

Enfin, une conclusion générale récapitulant les différents résultats trouvés, suivi par des perspectives pour entamer d'éventuels futurs travaux de recherches. En suite, nous présentons deux annexes, le premier présente les différentes relations thermodynamiques appliquées dans notre modèle, quant au deuxième, nous trouvons le programme de calcul en langage Fortran.

Bibliographie

- [1] J. D. Van der Waals, *Over de continuïteit van den gas - en vloeistofoestand*, *Doctoral dissertation*, University of Leiden, (1873).
- [2] O. Redlich, J. N. S. Kwong, On the Thermodynamics of Solutions: V. An Equation of State: Fugacities of Gaseous Solutions, *Chem. Rev.*, 44 (1949) 233-244.
- [3] D. -Y. Peng, D. B. Robinson, A Rigorous Method for Predicting the Critical Properties of Multicomponent Systems from an Equation of State, *AIChE J.*, 23 (1977) 137-144.
- [4] R. Span, W. Wagner, Equations of State for Technical Applications II. Results for Non-polar Fluids, *Int. J. Thermophys.* 24, 1 (2003) 41-109.
- [5] R. Span, W. Wagner, Liquid-Vapor Phase Behavior of the Methane-Nitrogen System, Equations of State for Technical Applications II. Results for Non-Polar Fluids, *Int. J. Thermophys.*, 24, 1 (2003) 41-109.
- [6] T. Andrews, *Philos. Trans. Roy. Soc., London.* 159 (1869), 575.
- [7] G. X. Jin, S. Tang, J. V. Sengers, Thermodynamic Properties of Methane in the Critical Region, *Int. J. Thermophys.*, 13, 4 (1992).
- [8] A. A. Povodyrev, G. X. Jin, S. B. Kiselev, J. V. Senger, Crossover Equation of State for the Thermodynamic Properties of Mixtures of Methane and Ethane in the Critical Region, *Int. J. Thermophys.*, 17, 4 (1996) 909-944.
- [9] S. B. Kiselev, Prediction of the Thermodynamic Properties and the Phase Behavior of Binary Mixtures in the Extended Critical Region, *Fluid Phase Equilib.*, 128 (1997) 1-28.
- [10] S. B. Kiselev, Cubic Crossover Equation of State, *Fluid Phase Equilib.*, 147 (1998) 7-23.
- [11] N. C. Patel, A. S. Teja, A New Cubic Equation of State for Fluids and Fluid Mixtures, *Chem. Eng. Sci.*, 37 (1982) 463-473.
- [12] Z. Y. Chen, P. C. Albright, J. V. Sengers, Crossover from Singular Critical to Regular Classical Thermodynamic Behavior of Fluids, *Phys. Rev.*, A41 (1990) 3161.
- [13] Z. Y. Chen, A. Abbaci, S. Tang, J. V. Sengers, Global Thermodynamic Behavior of Fluids in the Critical Region, *Phys. Rev. A*, 42, 8 (1991) 4470-4484.
- [14] S. Zhang, T. Li, B. Zhu, Study of Supercritical Three-Phase Methanol Synthesis with n-Hexane at Supercritical State, *Chem. Eng. Sci.*, 61 (2006) 1167-1173.
- [15] M. Lanza, P. M. Ndiaye, F. W. Tavares, D. Oliveira, C. Dariva, J. V. Oliveira, Phase Behavior of Castor oil in Compressed Propane and n-Butane, *J. Sup. Flui.* 34 (2005) 215-221.
- [16] V. Saraf, E. Kiran, Supercritical Fluid-Polymer Interactions : Phase Equilibrium Data for Solution of Polystyrenes in n-Butane and n-Pentane, *Polymer*, 29 (1988) 2061-2065.

Chapitre I

-Phénomène critique

-Théorie de crossover

I. Partie 1: Phénomène critique

I.1. Introduction

Les transitions de phase sont omniprésentes dans la nature. La recherche sur ces phénomènes est importante pour mieux comprendre le fonctionnement de l'univers, toutes les transitions peuvent passer par le point critique:

- 1- Transition liquide-vapeur.
- 2- Transition conducteur-supraconducteur.
- 3- Transition ferromagnétique-paramagnétique.

La transition de phase liquide-gaz, matériau conducteur-supraconducteur, ou le passage du ferromagnétisme au paramagnétisme. Une transition de phase se produit lorsqu'il existe une singularité d'une fonction thermodynamique ou dans ses dérivées primaires et secondaires.

I.2. Transition liquide-vapeur (liquide-gaz)

Pour illustrer la transition liquide-gaz, nous représentons dans la Figure (I-1). Un diagramme de phase (P, T), la courbe de vaporisation, sur laquelle coexistent les phases liquides et gazeuses. Cette tranche (T, C) prend départ du point triple (T_{Tr}), elle se termine par le point critique (C). Au-delà de ce point critique, il n'existe plus de distinction entre les deux phases fluides. Nous parlons plutôt de fluide supercritique.

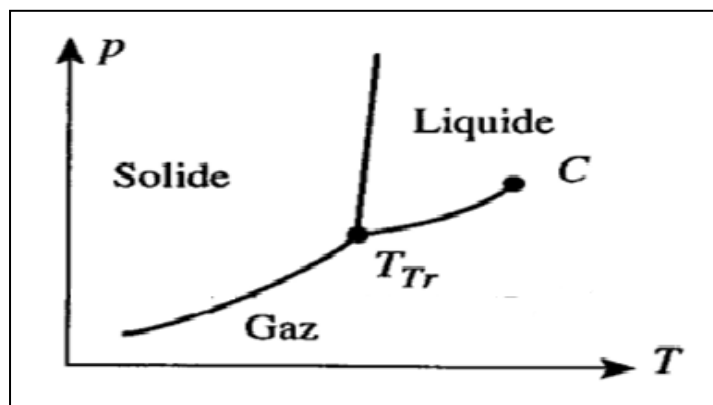


Figure I-1: Diagramme de phase d'un fluide (P, T).

En traversant la courbe de vaporisation d'une pression élevée vers une pression faible, nous permet le passage d'un état liquide de masse volumique ρ_l à un état gazeux de masse volumique ρ_g . Cela se traduit par une variation importante de la masse volumique

$\Delta\rho = (\rho_l - \rho_g)$ du système. Le volume naturel du système V s'étend donc brutalement. Cette transition de phase s'accompagne également d'un saut d'entropie ΔS , qui s'exprime par la présence d'une chaleur latente $L = T \Delta S$ nécessaire à la vaporisation. En thermodynamique. Ce saut d'entropie est relié à la pente de la courbe de vaporisation par la relation de Clapeyron :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L}{T\Delta V} \quad (\text{I, 1})$$

Cette relation est obtenue en égalant les potentiels chimiques des deux phases le long de la ligne de coexistence. L'allure des masses volumiques ρ_l du liquide et ρ_g du gaz le long de la courbe de coexistence, est montrée dans la Figure (I-2). Une variation de masse volumique $\Delta\rho$ s'annule au-delà de la température critique T_c est remarquée. Il n'y a plus de transition au delà de ce point particulier.

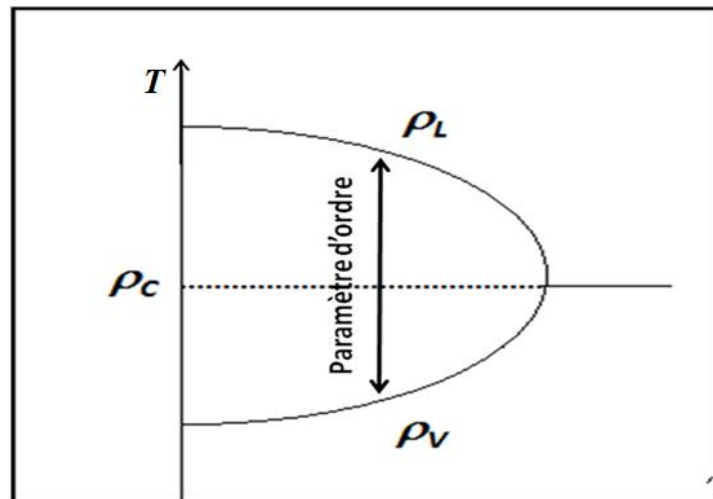


Figure I-2: Masses volumiques des phases liquides et gazeuses le long de la courbe de coexistence. Les masses volumiques se rejoignent au point critique.

Le point critique d'un fluide est un point où le fluide lors d'une transformation de phase, ne répond ni aux propriétés de la première phase ni à ceux de la deuxième.

Le phénomène critique associé à la transition de phase liquide-vapeur a été étudié durant plusieurs décennies commençant par le travail d'Andrews [1] et de Van der Waals [2].

Près du point critique, à l'approche d'une transition de phase, les fluctuations deviennent prépondérantes et induisent souvent des divergences dans les différentes réponses du système.

En ce qui concerne les fluides, quelques auteurs [3] ont observé pour la première fois une forte diffusion lumineuse au voisinage de la transition liquide-gaz (opalescence critique). Cela venait du fait que les gouttes de taille micrométrique diffusaient fortement la lumière.

Une façon phénoménologique de traiter ces zones de transition a été proposée par Landau pour des transitions de deuxième ordre [3]. Pour une transition de phase donnée, un paramètre d'ordre a été identifié, dont les fluctuations sont divergentes à la transition. Ces transitions s'accompagnent en général d'une coupure de symétrie, ce qui permet au paramètre d'ordre de mesurer le degré d'ordre qui apparaît dans la phase la moins symétrique. Landau a proposé alors, de développer le potentiel thermodynamique approprié en puissance du paramètre d'ordre au voisinage de la température critique [3] comme série de Taylor, ce qui a permis alors de déduire les différentes réponses quand la température critique est approchée.

I.3. Isothermes d'Andrews

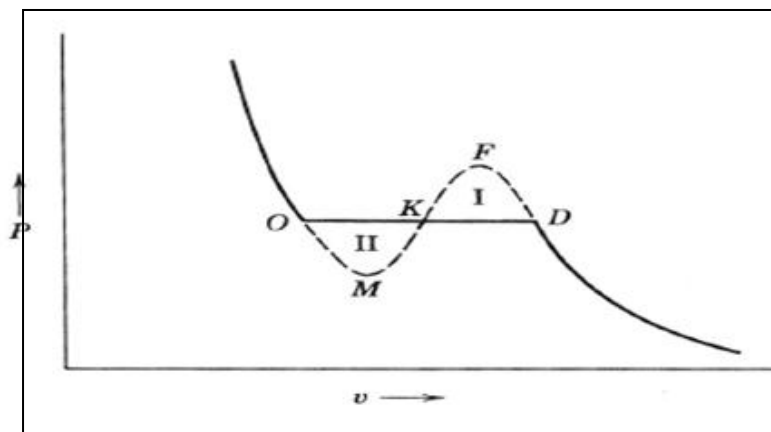


Figure I-3 : Courbe de l'équation de Van der Waals.

Pour des températures élevées, les isothermes $P(V)$ sont monotones. A des températures moins élevées, les isothermes ont un maximum et un minimum, à chaque valeur de P correspondent trois valeurs de V . Les deux régimes sont séparés par le point critique (T_c, P_c, ρ_c) .

Lorsque $T < T_c$, il existe une région où la phase gazeuse et la phase liquide sont simultanément présentes et la pression reste alors normalement constante. Des considérations thermodynamiques [4, 5] permettent de déterminer la pression avec

la condition d'égalité des surfaces (OMK) et (KFD), par égalités des potentiels chimiques des phases liquide-vapeur en coexistences (voir Figure I-3).

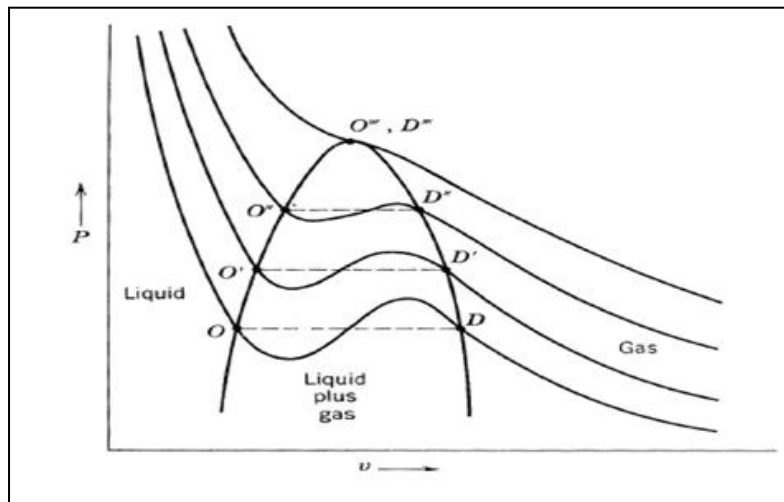


Figure I-4: Ensemble des isothermes déterminant la zone de coexistence liquide-vapeur.

Cette courbe représente l'enveloppe des points O et D des isothermes à différentes températures. A une température supérieure à celle critique, il n'existe plus de transition de phase entre le gaz et le liquide : il devient impossible de liquéfier un gaz en le comprimant. Dans cet état, nous parlons de fluide supercritique. Un tel fluide possède des propriétés gazeuses, mais se comporte aussi comme un solvant vis-à-vis du solide.

I.4. Equation classique

I.4.1. Exemple de l'équation de Van der Waals

Une équation d'état d'un corps pur est une relation mathématique qui lie la température T , la pression P et le volume molaire V . La plus simple de ces équations d'état, est celle d'un gaz parfait:

$$PV = RT, \quad (\text{I, 2})$$

En 1873, Van der Waals a formulé une équation d'état classique d'un gaz réel. Contrairement à l'équation d'un gaz parfait, l'équation de Van der Waals tenait en compte des interactions intermoléculaires et par conséquent, cette équation d'état a fait apparaître une transition de phase liquide-vapeur. La forme générale de l'équation d'état de Van der Waals est:

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT, \quad (\text{I, 3})$$

Où P est la pression totale, V est tout le volume, T est la température absolue, n est le nombre de molécules, a et b sont des constantes d'ajustement. A température constante, cette équation une fois résolue pour la pression en fonction du volume, donne une description simple et satisfaisante des transitions de phase liquides-vapeur. L'équation d'état de Van der Waals est maintenant modifiée dans diverses formes et ses modifications ont trouvé beaucoup d'applications dans l'analyse des propriétés thermodynamiques des fluides purs et des mélanges dans les systèmes macroscopiques d'intérêt scientifique et industriel.

I.4.2. Présentation du point critique

Lorsque la dérivée d'un point à tangente horizontale de la courbe $P=f(V)$ est nulle et comme la dérivée seconde d'un point d'inflexion est nulle, ceci se caractérise par:

$$\left[\frac{\partial P}{\partial V}\right]_T = 0, \quad \left[\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right]_T = 0 \quad (\text{I, 6})$$

La masse volumique critique peut être déterminée à partir du volume critique et de la masse molaire M_M .

$$\rho_c = \frac{m}{V_c} = \frac{mM_M}{V_c} = \frac{M_M}{3b} \quad (\text{I, 12})$$

Le point critique est caractérisé par les propriétés suivantes:

- Le coefficient de compressibilité isotherme $\chi_T = -\frac{1}{V} \left[\frac{\partial V}{\partial P}\right]_T$ devient infini.
- Cette divergence entraîne de grandes fluctuations de masse volumique au sein du fluide engendrant une opalescence diffusant la lumière.
- L'enthalpie et l'entropie de vaporisation s'annulent.

I.5. Puissances asymptotiques lois d'homogénéités

Le modèle d'Ising est représenté par un hamiltonien basé sur la sommation de spins voisins d'un système magnétique. L'ensemble est multiplié par une constante de couplage, et accompagnée d'un signe négatif. En utilisant l'hamiltonien d'Ising, la fonction de partition

qui donne accès à toutes les fonctions thermodynamiques, a pu décrire le phénomène de transition critique dans les structures magnétiques. Ainsi au-dessus du point critique, un état paramagnétique est observé. Une situation de désordre caractérisée par la disposition aléatoire des spins. en-dessous de la température critique, un état ferromagnétique caractérisé par la disposition ordonnée des spins.

La transition de phase au point critique est caractérisée par un paramètre d'ordre M [6]. Pour le modèle d'Ising M est une moyenne d'aimantation. Pour les fluides M est plus compliqué mais asymptotiquement proche du point critique, il devient proportionnel à la différence $\Delta\rho$ entre la masse volumique réelle ρ et la masse volumique critique ρ_c .

Le champ thermodynamique h conjugué au paramètre d'ordre M est appelé champ d'ordre. Pour le modèle d'Ising, c'est le champ magnétique. Pour les fluides, au voisinage du point critique, h est proportionnel à la différence $\Delta\mu$ entre le potentiel chimique $\mu(\rho_c, T)$ et son équivalent à la masse volumique critique ρ_c et à la même température T [7, 8].

La fonction de réponse $\chi_T = (\delta M / \delta h)_T$ mesure la variation du paramètre d'ordre M par rapport au champ d'ordre, cette fonction diverge au point critique. Pour le modèle d'Ising χ_T est la susceptibilité, pour les fluides χ_T est proportionnel à $\rho^2 K_T$ où K_T est la compressibilité isotherme [7]. Selon le théorème de fluctuation-dissipation $\chi_T \propto \int d\vec{r} G(r)$, où $G(r)$ est la fonction de corrélation du paramètre d'ordre. De la divergence de χ_T au point critique, il s'en suit que $G(r)$ devient une fonction à longue portée [7].

Le comportement singulier critique est caractérisé par les lois de puissance qui représentent le comportement asymptotique quand le point critique est approché le long du chemin spécifique. La variation asymptotique du paramètre d'ordre M_{cxe} le long de la courbe de saturation (courbe de coexistence) devient:

$$M_{cxe} \propto |t|^\beta \quad (\text{I, 13})$$

où t est la variable de température-analogue qui asymptotiquement, près du point critique, devient proportionnelle à ΔT représentant la différence entre la température T et la température critique T_c . au-dessus de la température critique ($M = 0$) et en-dessous de T_c dans la phase de transition ($M = M_{cxe}$), la chaleur spécifique est décrite comme suit:

$$C \propto |t|^\alpha \quad (\text{I, 14})$$

La fonction de réponse χ_T varie comme suite:

$$\chi_T \propto |t|^{-\gamma} \quad (\text{I, 15})$$

En outre, le long de l'isotherme critique $t = 0$, le champ d'ordre h varie en fonction de M .

$$h \propto \pm |M|^\delta \quad (\text{I, 16})$$

Ces lois de puissance suivent la forme de la partie critique ΔA de l'énergie libre qui satisfait la loi d'échelle asymptotique ayant la forme [9]:

$$\Delta A \propto |t|^{2-\alpha} f(M/|t|^\beta) \quad (\text{I, 17})$$

où la fonction f , à l'exception de l'amplitude dépendante du système, est une fonction d'échelle universelle.

La loi d'échelle (I, 17) implique que les exposants critiques α, β, γ et δ sont liés par [7]:

$$2 - \alpha = \beta(\delta + 1) \quad (\text{I, 18})$$

$$\gamma = \beta(\delta - 1) \quad (\text{I, 19})$$

Le comportement pour r grand de la fonction de corrélation $G(r)$: devient au point critique à $t = 0$ et $M = 0$.

$$G(r) \propto (1/|r|^{1+\eta}) \quad (\text{I, 20})$$

La longueur de corrélation pour $M > 0$ pour $t > 0$ et $M = M_{cxe}$ pour $t < 0$ varie comme suit:

$$\xi \propto |t|^{-\nu} \quad (\text{I, 21})$$

Les exposants de la fonction de la corrélation ν, η et les exposants thermodynamiques α, β et γ sont reliés par [7]:

$$\gamma = 2(\nu - \eta) \quad (\text{I, 22})$$

$$3\nu = 2 - \alpha \quad (\text{I, 23})$$

Comme nous l'avons mentionné ci-dessus, la loi d'échelle (I, 17) est correcte uniquement asymptotiquement. Elle peut être considérée comme le premier terme du développement de Wagner de la forme générale.

$$\Delta A \propto |t|^{2-\alpha} f(M/|t|^\beta) \left[1 + |t|^\Delta f_1(M/|t|^\beta) + \dots \right] \quad (\text{I, 24})$$

où Δ est un autre exposant critique universel et f_1 est une autre fonction d'échelle universelle. Pour l'application des lois de puissance et les lois d'échelles critiques, nous avons déterminé toutes les propriétés thermodynamiques adimensionnelles à l'aide de la température critique T_c , la masse volumique critique ρ_c , et la pression critique P_c .

soit T la température, ρ la masse volumique, P la pression, μ le potentiel chimique, A/V l'énergie libre de Helmholtz pour différents volumes, C_v/V la capacité de la chaleur isochorique par rapport au volume.

soit $\chi_T = (\partial\rho/\partial\mu)_T = \rho^2 K_T$ la fonction de réponse. Les quantités adimensionnelles correspondantes sont:

$$\tilde{T} = -T_c/T, \quad \tilde{\rho} = \rho/\rho_c, \quad \tilde{P} = PT_c/TP_c, \quad (\text{I, 25})$$

$$\tilde{\mu} = \mu\rho_c T_c/TP_c, \quad \tilde{A} = AT_c/VTP_c, \quad \tilde{C}_v = C_v T_c/VP_c, \quad (\text{I, 26})$$

$$\tilde{\chi}_T = (\partial\tilde{\rho}/\partial\tilde{\mu})_T \quad (\text{I, 27})$$

En outre, nous avons défini:

$$\begin{aligned} \Delta\tilde{T} &= \tilde{T} + 1, & \Delta\tilde{\rho} &= \tilde{\rho} - 1 - d_1\Delta\tilde{T}, & \Delta\tilde{A} &= \tilde{A} - \tilde{\rho}\tilde{\mu}_0(\tilde{T}) - \tilde{A}_0(\tilde{T}), \\ & & & & \Delta\tilde{\mu} &= \tilde{\mu} - \tilde{\mu}_0(\tilde{T}) \end{aligned} \quad (\text{I, 28})$$

où $\tilde{\mu}_0(\tilde{T})$ et $\tilde{A}_0(\tilde{T})$ sont des fonctions analytiques de $\Delta\tilde{T}$ qui satisfont les conditions: $\Delta\tilde{\mu}_0 = 0$ et $\tilde{A}_0 = -1$ au point critique. d_1 est le coefficient asymptotique dépendant du système.

Pour décrire le comportement des propriétés thermodynamiques du système au voisinage du point singulier, nous avons défini des développements des lois d'échelles qui représentent le comportement asymptotique de ces propriétés le long du chemin thermodynamique spécifique. Les lois de puissance critique sont définies dans le Tableau (I-1).

La notation, $T \rightarrow T_c^+$ désigne la température au-dessus du point critique, et $T \rightarrow T_c^-$ en dessous du point critique. Les valeurs théoriques des exposants critiques pour la classe d'universalité d'Ising à trois dimensions, ce système a été rapporté par de nombreux chercheurs. [10, 11].

Tableau I-1: Lois de puissance asymptotique pour les propriétés thermodynamiques

| | |
|---|--|
| Chaleur Spécifique: $\tilde{C}_v = C_v T_c / P_c V$ | |
| $\tilde{C}_v / \tilde{T}^2 \rightarrow \frac{A^+}{\alpha} (\Delta \tilde{T})^{-\alpha} \left(1 + A_1^+ (\Delta \tilde{T})^\Delta + \dots\right)$ | $M = 0, T \rightarrow T_c^+$ |
| $\rightarrow \frac{A^-}{\alpha} \Delta \tilde{T} ^{-\alpha} \left(1 + A_1^- \Delta \tilde{T} ^\Delta + \dots\right)$ | $M = M_{cxe}, T \rightarrow T_c^-$ |
| Susceptibilité: $\tilde{\chi}_T = \chi_T P_c / \rho_c^2$ | |
| $\tilde{\chi}_T \rightarrow \Gamma^+ (\Delta \tilde{T})^{-\gamma} \left(1 + \Gamma_1^+ (\Delta \tilde{T})^\Delta + \dots\right)$ | $M = 0, T \rightarrow T_c^+$ |
| $\rightarrow \Gamma^- \Delta \tilde{T} ^{-\gamma} \left(1 + \Gamma_1^- \Delta \tilde{T} ^\Delta + \dots\right)$ | $M = M_{cxe}, T \rightarrow T_c^-$ |
| Masse volumique de coexistence: $\Delta \rho_{cxe} = (\rho_{cxe} - \rho_c) / \rho_c$ | |
| $\Delta \rho_{cxe} \rightarrow \pm B \Delta \tilde{T} ^\beta \left(1 + B_1 \Delta \tilde{T} ^\Delta + \dots\right)$ | $M = M_{cxe}, T \rightarrow T_c^-$ |
| Champs d'ordre: $\Delta \tilde{\mu} = \Delta \mu T_c \rho_c / T P_c$ | |
| $\Delta \tilde{\mu} \rightarrow D \Delta \tilde{\rho} \Delta \tilde{\rho} ^{\delta-1} \left(1 + D_1 \Delta \tilde{\rho} ^{\Delta/\beta} + \dots\right)$ | $M = 0, T \rightarrow T_c^+$ |
| Longueur de Corrélation: ξ | |
| $\xi \rightarrow \xi_0^+ (\Delta \tilde{T})^{-\nu} \left(1 + \xi_1^+ (\Delta \tilde{T})^\Delta + \dots\right)$ | $M = 0, T \rightarrow T_c^+$ |
| Fonction de Corrélation: $G(r)$ | |
| $G(r) \rightarrow r^{-(1+\eta)}$ | $\rho = \rho_c, T = T_c$ |
| T_c est la température critique | $\Delta \tilde{T} = (T - T_c) / T$ |
| P_c est la pression critique | $r = \vec{r} $ |
| ρ_c est la masse volumique critique | $\Delta \tilde{\rho} = (\rho - \rho_c) / \rho_c$ |

Les valeurs adoptées pour les exposants critiques dans ce travail sont indiquées dans le Tableau (I-2). Ces valeurs sont en bon accord avec les prévisions théoriques courantes

[8-13]. Les classes d'universalité impliquent également des relations universelles parmi les rapports d'amplitudes de toutes les lois thermodynamiques asymptotiques de puissance. Par exemple, l'universalité de la fonction f de graduation dans l'équation (I, 17) implique que les rapports des amplitudes asymptotiques telles que A^+ / A^- pour la chaleur spécifique, et les Γ^+ / Γ^- pour la compressibilité isotherme, donnés dans le Tableau (I-3) sont universels [11,8, 13-15]. De même, l'universalité de la fonction f_1 de graduation dans l'équation (I, 24) implique que les rapports de la correction aux amplitudes de graduation telles que A^+ / A^- aussi bien Γ^+ / Γ^- sont également universels [8].

Tableau I-2: Valeurs des exposants critiques pour les fluides

| |
|--|
| Relations d'échelles entre exposants critiques $\alpha = 2 - 3 \nu, \quad \gamma = (2 - \eta) \nu$ $2 - \alpha = \beta (\delta + 1), \quad \gamma = \beta (\delta - 1)$ $\nu = 0.630, \quad \eta = 0.0333, \quad \omega_a = 2.1$ $\alpha = 0.110, \quad \beta = 0.325, \quad \gamma = 1.239, \quad \delta = 4.82.$ |
| Premier exposant de la correction de Wegner $\Delta = 0.51$ |

I.6. Théorie de groupe renormalisation

La description moderne de la théorie des systèmes, près du point critique, est basée sur la théorie du groupe de renormalisation (GR) [16]. Des différents systèmes physiques avec l'étendue du même nombre de composants n de paramètre d'ordre peuvent être groupés à l'intérieur de la même classe universelle que nous désignons par (d, n) . L'effet des fluctuations critiques, dans un système analogue au système d'Ising ($n = 1$) de dimension d , peut être représenté par l'Hamiltonien de Landau-Ginzbourg-Wilson [17]:

$$H_{LGW} = \int_{\Lambda} H(\Phi(x)) d^d x \quad (\text{I, 29})$$

$$H = \frac{1}{2} t \Phi^2(x) + \frac{1}{2} [\nabla \Phi]^2 + \frac{u \Lambda^\varepsilon}{4!} \Phi^4(x) - h(x) \Phi(x) \quad (\text{I, 30})$$

avec $\varepsilon = 4 - d$.

La variation $\Phi(x)$ est le paramètre d'ordre de fluctuation. En général, $\Phi(x)$ est un vecteur, considéré comme scalaire pour les systèmes analogues au système d'Ising. La valeur

moyenne $\langle \Phi \rangle = M$, M est un paramètre d'ordre. La variable température-analogue t est proportionnelle asymptotiquement à la température réduite $(T - T_c)/T_c$, h est le champ moyen qui est le champ conjugué de M , et la constante u est la constante de couplage Φ^4 . Le paramètre Λ est le nombre d'onde de coupure. Plusieurs auteurs ont rapporté que cet Hamiltonien convenait à la description des propriétés des fluides dans la zone critique [18-20].

Près du point critique, la longueur de corrélation ζ diverge à cause d'importantes fluctuations du paramètre d'ordre et devient la longueur microscopique dominante. La fonction de partition associée à l'Hamiltonien LGW [17, 21]. Ceci est donné par l'intégrale fonctionnelle:

$$Z = \int D\Phi(x) e^{(-\beta H)} = N e^{(-\beta A)} \quad (\text{I, 31})$$

où $\beta = (K_B T)^{-1}$, N est une constante de normalisation, A est l'énergie libre de Helmholtz. Les fluctuations des courtes longueurs d'ondes de $\Phi(x)$ sont restreintes à la coupure Λ . Les fonctions de corrélation provenant de l'Hamiltonien LGW dépendent de t , de M , de la constante de couplage u , et du nombre d'onde de coupure Λ . L'exemple de telles fonctions est celui de la fonction de vertex à deux points $\Gamma^{(2)}$, qui est l'inverse de la fonction de corrélation à deux points [17]; cette fonction dépend aussi de la partie singulière $\tilde{\Delta\Gamma}$ de l'énergie libre de Helmholtz. Au voisinage du point critique Λ est considéré infini. Les variables t, M et la constante u doivent être renormalisées, de sorte que la masse volumique d'énergie libre de Helmholtz soit finie et indépendante de la coupure Λ . Un terme supplémentaire t^2 de kernel qui est provoqué par la solution de la théorie du groupe de renormalisation doit être inclus dans l'énergie libre [14]. En ce qui concerne la renormalisation des variables t, M et de la constante de couplage u , les fonctions vertex renormalisées sont finies au point critique [22]. L'existence d'une théorie renormalisée implique:

$$\Lambda \left[\frac{\partial}{\partial \Lambda} \right]_{t_r, M_r, u_r} \Gamma_N^R = \Delta \Gamma_N \quad (\text{I, 32})$$

où le terme de droite dépend formellement de Λ , tandis que l'indice r dénote les paramètres renormalisés. A cause de la longueur de corrélation infinie, il ne devrait pas y avoir un effet

de coupure, le terme de gauche de l'équation (I, 32) doit s'annuler, cela suppose que $\Delta\Gamma_N \propto t/\Lambda^2$ [14]. En négligeant ce terme, nous obtenons.

$$\Lambda \left[\frac{\partial}{\partial \Lambda} \right]_{t_r, M_r, u_r} \Gamma_N^R = 0 \quad (\text{I, 33})$$

Les variables renormalisées sont:

$$t_r = Z_t^{-1} t, \quad M_r = Z_M^{-1/2} M, \quad u_r = Z_u^{-1} u \quad (\text{I, 34})$$

où Z_t, Z_M , et Z_u sont des fonctions d'homogénéité (scaling functions). L'application (I, 32) à la masse volumique de l'énergie libre de Helmholtz [23, 24] produit une équation différentielle renormalisée de la forme [17, 20, 22].

$$\mathcal{R} \Delta \tilde{A}_r = -\frac{1}{2} t^2 \Lambda^{-(4-d)} B(u) \quad (\text{I, 35})$$

où \mathcal{R} est un opérateur différentiel donné par:

$$\mathcal{R} = \left\{ \Lambda \frac{\partial}{\partial \Lambda} + B(u) \frac{\partial}{\partial u} + \left[2 - \frac{1}{\nu(u)} \right] t \frac{\partial}{\partial t} - \frac{1}{2} \eta(u) M \frac{\partial}{\partial M} \right\} \quad (\text{I, 36})$$

ici $B(u), \nu(u)$ et $\eta(u)$ sont des fonctions renormalisées données par:

$$\eta(u) = -\Lambda \frac{\partial \ln Z_M}{\partial \Lambda} \quad (\text{I, 37})$$

$$B(u) = u \Lambda \frac{\partial \ln Z_u}{\partial \Lambda} \quad (\text{I, 38})$$

$$2 - \frac{1}{\nu(u)} = \Lambda \frac{\partial \ln Z_t}{\partial \Lambda} \quad (\text{I, 39})$$

A part les termes d'ordre η , la fonction $B(u)$ dans l'équation (I, 35) peut être prise comme unité [14, 17].

L'équation de renormalisation (I, 35) est une équation différentielle partielle de premier ordre. La solution a été débattue par un grand nombre de chercheurs. Nicoll et son groupe de recherche ont utilisé l'équation afin de développer la théorie de crossover en utilisant un développement en termes de $\varepsilon = 4-d$ [14, 25]. Bagnuls et al ont considéré la solution d'une équation similaire pour les systèmes à 3 dimensions [26, 27]. Dohm et al ont apporté

la solution d'une équation similaire pour les propriétés thermodynamiques de He^4 près de la phase de transition [28, 29]. L'équation (I, 35) a une solution qui satisfait une relation d'homogénéité de la forme:

$$\Delta\tilde{A}_r(t, M; u, \Lambda) = \Delta\tilde{A}_r\left[tT(l), MD^{1/2}(l); u(l), \Lambda(l)\right] - \frac{1}{2}t^2 K(l) \quad (\text{I, 40})$$

avec

$$\Lambda(l) = \Lambda e^{-l} \quad (\text{I, 41})$$

tandis que $u(l)$ satisfait l'équation de flux

$$\frac{du(l)}{dl} = -B[u(l)] \quad (\text{I, 42})$$

avec

$$u(0) = u \quad (\text{I, 43})$$

Les fonctions $T(l)$, $D(l)$ et $K(l)$ peuvent être écrites comme suite:

$$T(l) = \exp\left[-\int_0^l \left(2 - \frac{1}{v[u(s)]}\right) ds\right] \quad (\text{I, 44})$$

$$D(l) = \exp\left[\int_0^l \eta[u(s)] ds\right] \quad (\text{I, 45})$$

$$K(l) = \Lambda^{-1} \exp\left[\int_0^l B[u(s)] T^2(s) e^s ds\right] \quad (\text{I, 46})$$

La valeur de $u(l^*)$ à $l \rightarrow \infty$ est la valeur du point fixe u^* , est le zéro de l'équation $B(u = u^*)$.

$$\left[\frac{du(l)}{dl}\right]_{u=u^*} = 0 \quad (\text{I, 47})$$

Pour la valeur du point fixe u^* , nous avons utilisé [9, 30].

$$u^* = 0.472 \quad (\text{I, 48})$$

$$\nu = \nu(u^*) = 0.63, \quad \eta = \eta(u^*) = 0.033 \quad (\text{I, 49})$$

Les autres exposants critiques $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ sont reliés à ν et η par $\gamma = \beta(\delta - 1) = (2 - \eta)\nu$ et $3\nu = 2 - \alpha = 2\beta + \gamma$. Leurs valeurs figurent dans le Tableau I-2. Les fonctions d'homogénéité (d'échelles) peuvent être étalées autour du point fixe ; désormais, elles sont des fonctions analytiques de puissance successive de $u = u^*$. Ces fonctions donnent lieu à des corrections qui concordent avec le comportement d'échelle des fluides. L'exposant de la première correction est $\omega = \Delta/\nu$, où Δ a pour valeur 0.51, et $\omega = 0.81$ [12, 13].

Ceci est donné par:

$$\left[\frac{dB(u)}{du} \right]_{u=u^*} = \omega = \Delta/\nu = 0.80952 \quad (\text{I, 50})$$

Le terme de gauche (I, 40) représente l'énergie libre réelle d'un système. Cette d'énergie libre est indépendante du paramètre de flux l , puisque l change, la valeur de $\Delta\tilde{A}_r$ reste invariable. Il est possible par conséquent de sélectionner une valeur particulière de $l = l^*$, valeur du point de rencontre [20, 31], telle que $\Delta\tilde{A}_r$ qui décrit la partie singulière de l'énergie libre. Une manière de manipuler cette procédure est de séparer l'énergie libre renormalisée en deux parties, à savoir, la partie fluctuante $\Delta\tilde{A}_{fluct}$ et la partie du champ moyen $\Delta\tilde{A}_{cl}$, nous obtenons:

$$\Delta\tilde{A}_r = \Delta\tilde{A}_{fluct} + \Delta\tilde{A}_{cl}(K, M; \Lambda, u) \quad (\text{I, 51})$$

où K représente le paramètre masse [14], donné par:

$$K^2 = t + \frac{1}{2}u\Lambda^\varepsilon M^2 \quad (\text{I, 52})$$

Le point de rencontre $l = l^*$ est choisi tel que:

$$\Delta\tilde{A}_{fluct}(l^*) = 0 \quad (\text{I, 53})$$

La condition (I, 53) produit une valeur de paramètre l^* qui n'est plus arbitraire mais qui est en fonction de t , de M et de la constante de couplage u . En utilisant ce point de rencontre, nous avons obtenu pour l'énergie libre de Helmholtz renormalisée l'expression suivante:

$$\Delta\tilde{A}_r(t, M; u, \Lambda) = \Delta\tilde{A}_{cl}\left[tT(l^*), MD^{1/2}(l^*); u(l^*), \Lambda e^{-l^*}\right] - \frac{1}{2}t^2 K(l^*) \quad (\text{I, 54})$$

Comme il est démontré plus haut, la fonction du champ moyen $\Delta\tilde{A}_{cl}$ a un développement de Landau de la forme [32].

$$\Delta\tilde{A}_{cl} = \frac{1}{2}tM^2 + \frac{1}{4!}u\Lambda^\varepsilon M^4 + \dots \quad (\text{I, 55})$$

$$K^2 = tT(l^*) + \frac{1}{2}u\Lambda^\varepsilon U(l^*)D(l^*)M^2 \quad (\text{I, 56})$$

où
$$u\Lambda U(l^*) = u(l^*)\Lambda(l^*) \quad (\text{I, 57})$$

Si la trajectoire $M = 0$ est choisie, la solution du point de rencontre (I, 51) devient:

$$\Delta\tilde{A}_{fluct}[x_0, 0, u(l^*)] = 0 \quad (\text{I, 58})$$

où la racine x_0 satisfait à l'équation:

$$K(l^*) = \Lambda e^{-l^*} x_0 [u(l^*)] \quad (\text{I, 59})$$

La résolution de l'équation du point de rencontre dans le cas où $M \neq 0$ a été effectuée par Nicoll et Albright en utilisant un développement en ε [9].

I. Partie 2: Théorie de crossover

I.1. Introduction

Près du point critique, les propriétés thermodynamiques des fluides peuvent être décrites en termes d'équations d'échelles [33, 34]. En dehors de la zone critique, une équation d'état pratique est utilisée communément et qui reste analytique au point critique [35]. D'une part, les équations classiques n'expliquent pas les effets de fluctuations critiques qui sont observés dans un large intervalle de température et de masse volumique autour du point critique. D'autre part, la validité des équations d'échelle est restreinte à un faible intervalle de température et de masse volumique au voisinage du point critique [36]. Par conséquent, afin de représenter la surface thermodynamique, une équation d'échelle fondamentale en dehors de la région critique est combinée avec une équation classique loin du point critique, cependant l'usage de deux formulations correspondant à deux zones différentes entraîne des discontinuités dans les propriétés thermodynamiques aux limites séparant les deux régions, spécialement pour la chaleur spécifique isochorique.

En se basant sur les travaux de Nicoll et al [14] ainsi que Albright et al [37], Chen, Albright et Sengers (CAS), ont développé une méthode pour le développement classique de Landau concernant l'énergie libre thermodynamique en une énergie libre thermodynamique renormalisée qui contient les effets non-asymptotiques des fluctuations critiques. A titre d'exemple, (CAS) ont appliqué la procédure à un développement de Landau à deux termes [23]. Cependant, le modèle proposé par (CAS) reste insuffisant. D'autres difficultés ont été rencontrées, telles que l'incapacité de représenter les propriétés thermodynamiques dans un plus large intervalle de température et de masse volumique. Dans ce présent travail, nous avons utilisé les résultats obtenus pour un nombre arbitraire de termes dans le développement de Landau. En particulier, l'énergie libre est basée sur les caractéristiques suivantes [37, 38, 8]:

- I) Le modèle du crossover devrait non seulement reproduire les lois d'échelle asymptotiques, mais aussi, réunir des estimations acceptables des corrections de Wagner.
- II) Les fluctuations critiques devraient non seulement produire une partie singulière de l'énergie libre mais aussi induire une contribution analytique [39, 20]. Certaines propriétés thermodynamiques telles que la chaleur spécifique à volume constant contiennent les termes singuliers et des termes réguliers produits par

ces fluctuations près du point critique qui devrait fusionner et s'annuler dans la région classique. Les caractéristiques non-homogènes du comportement de la chaleur spécifique doivent être satisfaisantes par le modèle du crossover.

- III) Le modèle du crossover devrait recouvrir le comportement analytique très loin du point critique.

Quelques tentatives empiriques ont été faites afin de traiter le problème de crossover. Cependant, Sengers et Levelt Sengers [8] apportaient que ces méthodes empiriques ne satisfaisaient pas toutes les caractéristiques du modèle du crossover citées ci-dessus. Une méthode a été formulée par Fox [40], dans laquelle une transformation d'une équation analytique d'état en une équation d'échelle, près du point critique, est utilisée pour redéfinir les variables dans l'équation classique afin d'atteindre une transition lisse entre ces deux régions.

En utilisant la théorie de groupe de renormalisation du phénomène critique, plusieurs auteurs ont tenté une approche théorique afin de résoudre le problème de crossover. Une telle approche a été entreprise pour la première fois par Rudnick et Nelson, Bruce et Wallace [41], suivis par Nicoll et son groupe [14, 42], par Bagnuls et son groupe [43, 44] ainsi que par Schloms et Dhomes [45, 46]. Bagnuls et son équipe ont appliqué leur théorie afin de retrouver les données expérimentales de Xénon, mais la description a été restreinte aux propriétés thermodynamiques le long de l'isochore critique en fonction d'une seule température. Dohm et al ont appliqué leur théorie à l'analyse du comportement non-asymptotique des propriétés thermodynamiques de He⁴ près de la phase de transition superfluide [28, 46].

Finalement, en utilisant une approche phénoménologique, Kiselev et ses collaborateurs ont récemment analysé les propriétés thermodynamiques des fluides purs tels que la vapeur de dioxyde de carbone (Anhydride carbonique), les solutions aqueuses diluées de NaCl dans la région critique,...ect. L'énergie libre thermodynamique utilisée satisfait toutes les caractéristiques citées ci-dessus. Elle est basée sur les travaux théoriques de Nicoll et al [14, 42], de Albright [47] ainsi que ceux de Chen et ses collaborateurs [23].

I.2. Théorie de crossover

Les formules fonctionnelles de renormalisation qui apparaissent dans l'équation (I, 35) ont été étudiées par Nicoll et Albright en termes de développement en ε [14]. Ultérieurement, Schloms et Dohm ont évalué ces fonctions pour $d = 3$ en appliquant la procédure

de résumation de Borel. La forme fonctionnelle de $B(u)$ devrait vérifier les caractéristiques suivantes:

- Premièrement, $u = u^*$, la pente de la fonction $B(u)$ est la composante de la première correction de Wagner, Conformément à (1.50).
- Deuxièmement, $B(u) = 0$ au point fixe $u = u^*$.
- En dernier lieu, $B(u) = 0$ à $u = 0$. Chen, Albright et Sengers (CAS) [23] ont utilisé une version approximative de $B(u)$ avec un second ordre en u , donnée par:

$$B(\bar{u}) = \omega u^* \bar{u} [\bar{u} - 1] \quad \text{par CAS} \quad (\text{I, 60})$$

avec

$$\bar{u} = u / u^* \quad (\text{I, 61})$$

avec cette fonction $B(\bar{u})$, la solution de l'équation de flux (I, 42) été u^* .

$$e^{-l} = \left[\frac{u(l) - u^*}{u - u^*} \frac{u}{u(l)} \right]^{1/\omega} \quad (\text{I, 62})$$

en définissant:

$$Y = \frac{u(l) - u^*}{u - u^*} \quad (\text{I, 63})$$

L'expression suivante pour Y .

$$Y = [1 + \bar{u}(e^{\omega l} - 1)]^{-1} \quad (\text{I, 64})$$

Dans ce travail, nous avons remplacé (I, 60) par une approche améliorée [48].

$$B(\bar{u}) = \frac{\omega u^* \bar{u} (\bar{u} - 1)}{\omega + (1 + \omega) \bar{u}} \quad (\text{I, 65})$$

Avec l'équation (I, 65) pour $B(\bar{u})$, nous avons obtenu de (I, 42):

$$e^{-l} = \left[\frac{u(l) - u^*}{u - u^*} \right]^{1/\omega} \left[\frac{u}{u(l)} \right] \quad (\text{I, 66})$$

En insérant (I, 63) dans (I, 66) nous avons obtenu:

$$e^{-l} = Y^{1/\omega} \frac{u}{u(l)} \quad (\text{I, 67})$$

$$\Lambda(l) = \Lambda e^{-l} \quad (\text{I, 68})$$

Concernant les expressions de $\eta(\bar{u})$, et $\nu(\bar{u})$, nous avons utilisé des approximations qui ont été proposées auparavant par Chen et son groupe [23] valables à l'ordre le plus bas dans la théorie de perturbation:

$$\left[2 - \frac{1}{\nu(\bar{u})} \right] = \left[2 - \frac{1}{\nu} \right] \bar{u} \quad (\text{I, 69})$$

$$\eta(\bar{u}) = \eta \bar{u}^2 \quad (\text{I, 70})$$

Nous pouvons vérifier que ces relations retrouvent les exposants critiques appropriés au point fixe, où $\bar{u} = 1$. Une comparaison détaillée de ces approximations avec les résultats théoriques de Scholms et Dohm a été faite par Tang et al. [49].

Lorsque ((I, 63) et ((I, 65) sont substitués dans (I, 42), nous aurons:

$$1 - (1 - \bar{u})Y(l) = \bar{u} e^l Y^{1/\omega}(l) \quad (\text{I, 71})$$

De plus, nous avons supposé que $u(l^*)$, dépendant de x_0 , est traité comme une redéfinition qui pouvait être amortie par le nombre d'onde de coupure Λ . La fonction $Y = Y(l^*)$, désignée comme fonction de crossover, qui est évaluée à la valeur du point de rencontre $l = l^*$ est déterminée par:

$$\Lambda e^{-l^*} = K(l^*) \quad (\text{I, 72})$$

de sorte que

$$1 - (1 - \bar{u})Y(l^*) = \bar{u} \frac{\Lambda}{k} Y^{1/\omega}(l^*) \quad (\text{I, 73})$$

Si le coefficient $(1 - \bar{u})$ est identiquement nul, nous voyons que $Y(l^*)$ montre un comportement de loi d'échelle pure. Cependant, $(1 - \bar{u})$ caractérise la proportion de la convergence de la série de Wagner. Désormais, comme il a été débattu par Chen et al [23],

cette équation de crossover Y est inadéquate pour accomplir le passage vers le comportement régulier de l'énergie libre loin du point critique. Cela est principalement dû à l'approximation qui intervient dans la dérivation de l'équation du groupe de renormalisation (I, 35) dans laquelle les termes tels que $\frac{t}{\Lambda^2}$ ont été négligés, tandis que ces termes avaient une contribution dans la zone classique.

Par conséquent, afin de recouvrir le comportement désiré de la fonction de crossover loin de la zone critique, nous avons utilisé les résultats du modèle sphérique ($n \rightarrow \infty$), tels qu'ils sont obtenus par Nicoll et Bhattacharjee qui ont étudié les effets des différentes formes de coupure [42]. Ils montrèrent que la limite classique est obtenue lorsque $\frac{\Lambda}{k} \rightarrow 0$ et non $\frac{\Lambda}{k} \rightarrow 1$ comme suggéré par Chen et son groupe [23]. Désormais, une modification a été faite dans la fonction de crossover Y en remplaçant $\frac{\Lambda}{k}$ par $\left[\frac{\Lambda^2}{k^2} + 1\right]^{1/2}$. En pratique, nous évaluons la fonction de crossover à partir de:

$$1 - (1 - \bar{u})Y(l^*) = \bar{u} \left[\frac{\Lambda^2}{k^2} + 1 \right]^{1/2} Y^{1/\omega}(l^*) \quad (\text{I, 74})$$

Lorsqu'on substitue (I, 63) dans (I, 44)-(I, 46), nous obtenons:

$$T(l) = Y^{(2-1/\nu)/\omega}(l) e^{[-(2-\nu^{-1})(1-\omega^{-1})[\bar{u}(l)-\bar{u}]]} \quad (\text{I, 75})$$

$$D(l) = Y^{(-\eta/\omega)}(l) e^{\left[\frac{\eta(1-\omega^{-1})[\bar{u}(l)+\bar{u}]}{2} - \omega^{-1}[\bar{u}(l)-\bar{u}] \right]} \quad (\text{I, 76})$$

$$K(l) = k_0 e^{-2(2-\nu^{-1})(1-\omega^{-1})(1-\bar{u})} \left((Y^{-\alpha/\Delta} - 1) + \frac{\alpha(1-\omega)(1-\bar{u})}{(\Delta-\alpha)} [1 + 2\omega^{-1}(2-\nu^{-1})] Y^{(1-\alpha/\Delta)} - 1 \right) \quad (\text{I, 77})$$

$$U(l) = Y^{1/\omega}(l) \quad (\text{I, 78})$$

avec
$$K_0(l) = \frac{\nu}{\alpha \bar{u} \Lambda} \quad (\text{I, 79})$$

Ces fonctions d'échelles avaient besoin d'être évaluées pour $l = l^*$, c'est pour cette raison que nous avons utilisé des approximations plus simples:

$$T(l) = Y^{(2-1/\nu)/\omega}(l) \quad (\text{I, 80})$$

$$D(l) = Y^{(-\eta/\omega)}(l) \quad (\text{I, 81})$$

$$K(l) = K_0 [Y^{-\alpha/\Delta}(l) - 1] \quad (\text{I, 82})$$

$$U(l) = Y^{1/\omega}(l) \quad (\text{I, 83})$$

I.3. Amplitudes et rapports d'amplitudes

Les formes complètes des fonctions d'échelles (rescaling) T , D , U , K , ont été intéressantes et utiles dans la description entière des propriétés thermodynamiques [49]. Cependant, pour des fins pratiques, nous avons utilisé des versions simplifiées des fonctions d'échelles [(I, 84)- (I, 87)].

Afin de vérifier si ces simplifications ont été satisfaisantes, nous avons considéré leurs effets sur les rapports universels parmi les amplitudes dans l'expansion de Wagner autour du point critique [47], comme l'indique le Tableau (II-1), Pour cela, nous avons étendu la fonction d'échelle autour du point critique pour obtenir [50]:

$$u(l^*) = u^* + U_0(u - u^*)k^\omega + U_1[U_0(u - u^*)k^\omega]^2 \quad (\text{I, 84})$$

$$T(l^*) = T_0 k^{(2-1/\nu)} [1 + T_1 U_0(u - u^*)k^\omega + O(k^{2\omega})] \quad (\text{I, 85})$$

$$D(l^*) = D_0 k^{-\eta} [1 + D_1 U_0(u - u^*)k^\omega + O(k^{2\omega})] \quad (\text{I, 86})$$

$$K(l^*) = K_{e0} k^{-\alpha/\nu} [1 + K_1 U_0(u - u^*)k^\omega + O(k^{2\omega})] \quad (\text{I, 87})$$

Les expressions pour T_0 , D_0 , U_0 , K_{e0} et T_1 , D_1 , U_1 , K_1 sont données dans le Tableau (I-1), tandis que les composants critiques sont regroupés dans le Tableau (I-3).

Tableau I-3: Coefficient dans l'expansion de la fonction d'échelles

| Coefficient | Relation | Coefficient | Relation |
|-------------|-----------------------------|-------------|-------------------|
| T_0 | $U_0^{(2-1/\nu)/\omega}$ | T_1 | $(2-1/\nu)/u^*$ |
| D_0 | $U_0^{-\eta/\omega}$ | D_1 | $-\eta/u^*$ |
| U_0 | $1/(\bar{u}\Lambda)^\omega$ | U_1 | ω/u^* |
| K_{e0} | $T_0^2\nu/\alpha\Lambda$ | K_1 | $-\alpha/\nu u^*$ |

Tableau I-4: Constantes universelles dans la région critique

| Exposons critiques | Valeurs | Exposons critiques | Valeurs |
|--------------------|---------|--------------------|---------|
| ν | 0.630 | δ | 4.820 |
| η | 0.0333 | Δ | 0.510 |
| α | 0.110 | ω | 2.100 |
| β | 0.325 | u^* | 0.472 |
| γ | 1.24 | | |

Les valeurs des amplitudes principales et non principales tout comme leurs rapports pourraient être facilement obtenues [49]. Comme elles ont été définies dans le Tableau (I-1), les amplitudes A^+ et A^- sont ceux des lois de puissance pour la chaleur spécifique isochorique $\tilde{C}_v \propto (\partial^2 \Delta \tilde{A}_r / \partial t^2)_M$ au-dessus et en-dessous de la température critique T_c , Γ^+ et Γ^- sont les amplitudes des lois de la puissance asymptotique de la susceptibilité $\tilde{\chi}^{-1} \propto (\partial^2 \Delta \tilde{A}_r / \partial M^2)_t$ au-dessus et en-dessous de T_c et B est l'amplitude de la loi de puissance asymptotique pour le paramètre d'ordre le long de la courbe de coexistence. A^+ , A^- , Γ^+ , Γ^- et B sont les amplitudes des premiers termes de correction de Wagner dans l'expansion de ces propriétés [47, 48]. Avec les relations asymptotiques $t = c_t \Delta \tilde{T}$ et $M = c_\rho \Delta \tilde{\rho}$ où c_t et c_ρ sont des constantes dépendantes du système que

nous détaillons dans la première partie de ce chapitre, les expressions de ces amplitudes deviennent [49]:

$$A^+ = c_t^{(2-\alpha)} [\nu(2-\alpha)](1-\alpha)T_0^{(2-\alpha)/2} \quad (\text{I, 88})$$

$$A^- = 0.627c_t^{(2-\alpha)}(2-\alpha)(1-\alpha)T_0^{(2-\alpha)} \quad (\text{I, 89})$$

$$A_1^+ = c_t^\Delta \frac{(2-\alpha+\Delta)(1-\alpha+\Delta)}{(2-\alpha)(1-\alpha)}(k_1 - \alpha T_1)R_0 \quad (\text{I, 90})$$

$$\Gamma^+ = \left[c_t^\gamma c_\rho^2 \left(1 + \frac{u^* \nu}{2} \right) D_0 T_0^\gamma \right]^{-1} \quad (\text{I, 91})$$

$$\Gamma^- = 0.173 \left[c_t^\gamma c_\rho^2 D_0 T_0^\gamma \right]^{-1} \quad (\text{I, 92})$$

$$\Gamma_1^+ = -c_t^\Delta \left\{ D_1 + \nu / (2 + u^* \nu) + u^* \nu (\alpha - \Delta) K_1 / [\alpha(2 + u^* \nu)] + [4\nu - 2\eta\nu + u^* \nu (\Delta - \nu\eta - \nu - \alpha)] T_1 / (2 + u^* \nu) \right\} R_0 \quad (\text{I, 93})$$

$$B = 2.05c_t^\beta c_\rho^{-1} (u^* D_0)^{-1/2} T_0^\beta \quad (\text{I, 94})$$

$$B_1 = c_t^\Delta (-1.74 + 0.91T_1 - 0.5D_1 + 0.2K_1)R_0 \quad (\text{I, 95})$$

$$D = 0.5c_\rho^{(\delta+1)} (u^* / 2)^{\gamma/2\beta} [1/(1+\eta)] D_0^{3\nu/2\beta} \quad (\text{I, 96})$$

où les coefficients D_0, T_0, K_0, T_1 et U_0 sont donnés dans le Tableau (I-1) tandis que le coefficient R_0 est donné par:

$$R_0 = T_0^{-\Delta} U_0 u^* (\bar{u} - 1) \quad (\text{I, 97})$$

Les rapports de ces amplitudes sont indépendants des facteurs de l'échelle dépendante du système. Toutefois, les expressions des rapports de l'amplitude de la chaleur spécifique isochorique et la susceptibilité sont données comme suit:

$$\frac{A^+}{A^-} = \frac{\nu}{1.254} \quad (\text{I, 98})$$

$$\frac{\Gamma^+}{\Gamma^-} = \frac{1}{0.173(1 + u^* \nu / 2)} \quad (\text{I, 99})$$

$$\frac{A^+\Gamma^+}{B^2} = \frac{u^* \nu(2-\alpha)(1-\alpha)}{4(x^*+1)(1+0.5u^* \nu)} x^{*2\beta} \quad (\text{I, 100})$$

$$\Gamma^+ DB^{\delta-1} = 0.5(1+u^* \nu/2)^{-1} x^{(\alpha-\gamma)} (1+x^*)^{\gamma/2\beta} \left[\frac{1}{1+\eta} \right] \quad (\text{I, 101})$$

où

$$x^* = \frac{2(3\nu-1) - \sqrt{4-54\nu+9(9-u^*)\nu^2}}{10-3\nu(5-u^*)} \quad (\text{I, 102})$$

Dans le Tableau (I-5), nous avons comparé les valeurs théoriquement prévues pour les rapports de l'amplitude A^+/A^- , Γ^+/Γ^- , $A^+\Gamma^+/B^2$ et A_1^+/A_1^- , B_1/Γ_1^+ [51, 52], avec les valeurs impliquées dans notre modèle du crossover. Il est à constater que l'approximation impliquée dans les équations (I, 80)-(I, 83) influe sur les amplitudes des termes de correction de Wagner ; les valeurs pour B_1/Γ_1^+ s'améliorent au moment où la valeur pour A_1^+/Γ_1^+ se dégrade légèrement.

Tableau I-5: Rapports entre amplitudes critiques

| Rapports des amplitudes asymptotiques | | | |
|---|------------------------------------|------------------------------------|---------------------------------|
| | Avec l'équation (2.16) - (2.19) | Avec l'équation (2.21) - (2.24) | De la théorie |
| A^+ / A^- | 0.50 | 0.50 | 0.52 ± 0.01 ^{a, b} |
| Γ^+ / Γ^- | 5.00 | 5.00 | 4.95 ± 0.15 ^b |
| $A^+\Gamma^+ / B^2$ | 0.052 | 0.052 | 0.058 ± 0.001 ^b |
| $\Gamma^+ DB^{\delta-1}$ | 1.72 | 1.72 | 1.67 ^c |
| Rapports de correction aux amplitudes d'échelles | | | |
| | Avec l'équation (2.16) - (2.19) | Avec l'équation (2.21) - (2.24) | De la théorie |
| A_1^+ / Γ_1^+ | 0.94 | 0.72 | 0.95 ± 0.03 ^a |
| B_1 / Γ_1^+ | 0.59 | 0.87 | 0.90 ± 0.20 ^d |

a, d : référence [44] ;

b : référence [52] ;

c : référence [49].

I.4. Modèle du crossover de Landau à six termes

L'application de la procédure de crossover à une expression classique de Landau tronquée après deux termes est insuffisante pour obtenir une représentation globale des propriétés thermodynamiques dans la zone critique [23]. Nous avons considéré l'approximation suivante:

$$\Delta\tilde{A}_{cl} = \frac{1}{2}tM^2 + \frac{u_0}{4!}M^4 + \frac{a_{05}}{5!}M^5 + \frac{a_{06}}{6!}M^6 + \frac{a_{14}}{4!}tM^4 + \frac{a_{22}}{2!2!}t^2M^2 + \dots \quad (\text{I, 103})$$

Nous avons pu garder en mémoire que dans le champ moyen d'approximation $M^2 \propto t$. Il est à noter que le développement à six termes possède un terme impair en M . Les conséquences de l'apparition du terme M^5 dans l'énergie libre de Helmholtz a été analysée par Nicoll [20], cela conduit à une nouvelle singularité [53, 54, 20] avec un exposant critique ω_a . Nicoll a calculé ω_a à ε^2 et a trouvé de $\omega_a \approx 1.1$, tandis que Zhang et Zia [55] ont utilisé les approximations de Padé pour l'obtention d'une valeur de $\omega_a \sim 2.32$ à $O(\varepsilon^2)$ et une valeur de $\omega_a \approx 1.85$ à $O(\varepsilon^3)$. Nous avons adopté pour ce présent travail la valeur $\omega_a = 2.32 \pm 0.2$ comme il a été proposé par Zhang et Zia [55]. Le terme M^5 dans l'équation (2.25) été remplacé par $M^5 D^{5/2} V U$ avec:

$$V = Y^{(2\omega_a - 1)/2\omega} \quad (\text{I, 104})$$

De plus, l'asymétrie aboutissait aussi à une correspondance entre les champs de variables t et M . En résumé, l'énergie libre de Helmholtz pouvait être obtenue en transformant les champs t et M dans l'équation (I, 103) de la façon suivant :

- ❖ Remplacement de la variable t par $tTU^{-1/2}$,
- ❖ Remplacement de la variable M dans des termes pairs par $MD^{1/2}U^{1/4}$ et remplacement de la variable M^5 dans les termes impairs par $MD^{1/2}V^{1/5}U^{1/5}$,
- ❖ L'ajout d'une fluctuation non-homogène qui a été induite par une contribution de la forme $-\frac{1}{2}t^2K$.

Dans ce travail, le coefficient $u\Lambda$ dans (I, 103) n'a pas besoin d'être remplacé par un équivalent de crossover comme il a été effectué dans les travaux de CAS [23]; le facteur additionnel $U^{-1/2}$ n'a pas changé le résultat. La présence de termes asymétriques

dans le développement de LGW entraînant plus de termes non-homogènes (termes de Kernel) dans l'énergie libre (I, 40). Pour simplifier, nous avons négligé ces termes. En outre, il y avait d'autres termes asymétriques tels que tM^3 qui ont pu se trouver dans ce développement (I, 103)

Cependant, les effets de tels termes peuvent être éliminés en introduisant une correspondance entre les variables de champs t et M et les variables physiques [39, 20], température réduite $\Delta\tilde{T}$ et masse volumique réduite $\Delta\tilde{\rho}$. Nous n'avons donc pas besoin de les inclure dans le développement. L'application de cette transformation (I, 103) produit:

$$\begin{aligned} \Delta\tilde{A}_r = & \frac{1}{2}tM^2TD + \frac{1}{4!}u_0M^4D^2U + \frac{1}{5!}a_{05}M^5D^{5/2}VU + \frac{1}{6!}a_{06}M^6D^3U^{3/2} + \frac{1}{4!}a_{14}tM^4TD^2U^{1/2} \\ & + \frac{1}{2!}a_{22}t^2M^2T^2DU^{-1/2} - \frac{1}{2}t^2K \end{aligned} \quad (\text{I, 105})$$

I.5. Application du modèle du crossover aux n-alcane

En appliquant le modèle du crossover aux n-alcane et nous avons comparé avec les données expérimentales de leurs propriétés thermodynamiques, telles que la pression, la chaleur spécifique à volume constant, la chaleur spécifique à pression constante. Le choix de ces substances est motivé en général, par l'abondance des mesures précises dans un large intervalle de température et de masse volumique autour du point critique. Notre choix s'est porté sur les n-alcane (C1-C6) pour la régularité de leurs structures qui reflète la régularité de leurs propriétés thermodynamiques, d'une part, et d'autre part, pour leurs importances technologique et industrielle. L'application du modèle du crossover en utilisant l'énergie libre de Helmholtz renormalisée, nous impose une introduction de variables de champs t et M , par une transformation appropriée des variables thermodynamiques [équations (I, 110) et (I, 111)] [34].

où ρ la masse volumique, T la température, P la pression, μ le potentiel chimique et A/V l'énergie libre de Helmholtz. Nous avons rendu les propriétés thermodynamiques adimensionnelles à l'aide des paramètres critiques ρ_c, T_c , et P_c :

$$\tilde{\rho} = \rho / \rho_c, \quad \tilde{T} = -T_c / T, \quad \tilde{P} = PT_c / TP_c, \quad \tilde{\mu} = \mu\rho_c T_c / TP_c, \quad \tilde{A} = AT_c / VTP_c \quad (\text{I, 106})$$

L'énergie libre de Helmholtz est donnée par:

$$\tilde{A} = \tilde{\rho}\tilde{\mu}_0(\tilde{T}) + \tilde{A}_0(\tilde{T}) + \Delta\tilde{A} \quad (\text{I, 107})$$

où $\tilde{A}_0(\tilde{T})$ et $\tilde{\mu}_0(\tilde{T})$ sont des fonctions analytiques de $\Delta\tilde{T}$,

avec

$$\tilde{A}_0(\tilde{T}) = -1 + \sum_{j=1} \tilde{A}_j (\Delta\tilde{T})^j \quad (\text{I, 108})$$

$$\tilde{\mu}_0(\tilde{T}) = \sum_{j=0} \tilde{\mu}_j (\Delta\tilde{T})^j \quad (\text{I, 109})$$

avec \tilde{A}_j et $\tilde{\mu}_j$ des paramètres analytiques à déterminer par l'ajustement des propriétés thermodynamiques aux données expérimentales.

En outre, comme il a été mentionné ci-dessus, que les systèmes fluides ne montrent pas les mêmes caractéristiques de symétrie par rapport à l'isochore critique que les systèmes magnétiques par rapport à l'aimantation nulle. Cette asymétrie peut être prise en considération par l'incorporation d'une correspondance entre les champs de variables t et M . Au premier ordre du paramètre de mixing c , nous avons obtenu [34, 35, 37, 23].

$$t = c_t \Delta\tilde{T} + c \left[\frac{\partial \Delta\tilde{A}_r}{\partial M} \right]_t \quad (\text{I, 110})$$

$$M = c_\rho (\Delta\tilde{\rho} - d_1 \Delta\tilde{T}) + c \left[\frac{\partial \Delta\tilde{A}_r}{\partial t} \right]_M \quad (\text{I, 111})$$

où les expressions qui correspondent à la partie singulière $\Delta\tilde{A}$ de l'énergie de Helmholtz \tilde{A} comme:

$$\Delta\tilde{A} = \Delta\tilde{A}_r - c \left[\frac{\partial \Delta\tilde{A}_r}{\partial M} \right]_t \left[\frac{\partial \Delta\tilde{A}_r}{\partial t} \right]_M \quad (\text{I, 112})$$

où $\Delta\tilde{A}_r$ est donné par (I, 105) avec l'utilisation modèle du crossover:

$$\begin{aligned} \Delta\tilde{A}_r = & \frac{1}{2} t M^2 T D + \frac{1}{4!} u_0 M^4 D^2 U + \frac{1}{5!} a_{05} M^5 D^{5/2} V U + \frac{1}{6!} a_{06} M^6 D^3 U^{3/2} + \frac{1}{4!} a_{14} t M^4 T D^2 U^{1/2} \\ & + \frac{1}{2!2!} a_{22} t^2 M^2 T^2 D U^{-1/2} - \frac{1}{2} t^2 K \end{aligned} \quad (\text{I, 113})$$

avec

$$u_0 = u\Lambda \quad (\text{I, 114})$$

Les fonctions du crossover T , D , K , U , et V sont définies par :

$$T(l) = Y^{(2-1/\nu)/\omega}(l) \quad (\text{I, 115})$$

$$D(l) = Y^{(-\eta/\omega)}(l) \quad (\text{I, 116})$$

$$K(l) = K_0 \left[Y^{-\alpha/\Delta}(l) - 1 \right] \quad (\text{I, 117})$$

$$U(l) = Y^{1/\omega}(l) \quad (\text{I, 118})$$

$$V(l) = Y^{(2\omega_a-1)/2\omega} \quad (\text{I, 119})$$

où α , ν , ω , et ω_a sont des exposants critiques universels.

Nous avons défini la fonction de crossover Y à partir de l'équation:

$$1 - (1 - \bar{u})Y(l) = \bar{u} \left[\frac{\Lambda^2}{k^2} + 1 \right]^{1/2} Y^{1/\omega}(l) \quad (\text{I, 120})$$

avec

$$K^2 = tT + \frac{1}{2}u\Lambda M^2 DU + \frac{a_{05}}{6}M^3 D^{3/2} VU + \frac{a_{06}}{24}M^4 D^2 U^{3/2} + \frac{a_{14}}{2}tM^2 TDU^{1/2} + \frac{a_{22}}{2}t^2 T^2 U^{-1/2} \quad (\text{I, 121})$$

où K^2 est l'inverse de la longueur de corrélation ζ .

De plus, le modèle du crossover contient des paramètres de la fonction analytique calorifique $\tilde{\mu}_j$, qui ont été déterminés par une comparaison avec les propriétés calorifiques ; telle que la chaleur spécifique isochorique ou isobarique [35, 37].

I.5.1. Equation d'état

L'équation d'état que nous avons utilisée dans ce travail contient les paramètres suivants:

- ❖ Les paramètres critiques (T_c, P_c, ρ_c) sont déduits à partir des analyses asymptotiques des données relatives aux propriétés thermodynamiques,
- ❖ Les paramètres du crossover \bar{u}, Λ .

- ❖ Les paramètres d'échelles c_t, c_ρ, c et le coefficient d_1 .
- ❖ Les paramètres classiques $a_{05}, a_{06}, a_{14}, a_{22}$.
- ❖ Les paramètres analytiques \tilde{A}_j

Ces paramètres sont fixés à partir de l'ajustement du modèle du crossover aux données expérimentales (P, ρ, T).

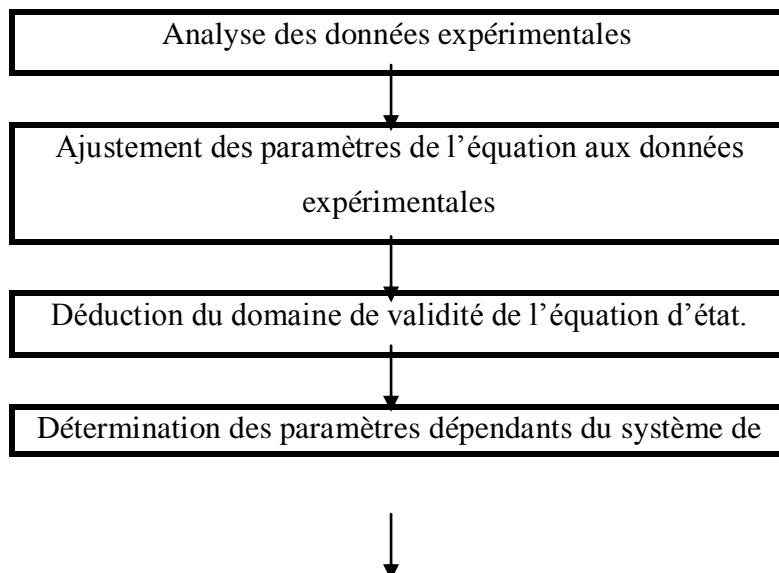
- ❖ Les paramètres calorifiques $\tilde{\mu}_j$, sont déterminés à partir des chaleurs spécifiques expérimentales, à savoir la chaleur spécifique à volume constant C_v , la chaleur spécifique à pression constante C_p ou le vitesse du son C_s .

Tous les coefficients $\bar{u}, \Lambda, c_t, c_\rho, c$ et $d_1, a_{05}, a_{06}, a_{14}, a_{22}$, ainsi que les \tilde{A}_j et les $\tilde{\mu}_j$, de l'équation d'état dépendent de la nature du constituant étudié.

I.5.2. Présentation du programme de calcul

• Traitement des données avant calcul et ajustement

- ❖ Création d'un fichier dans un environnement approprié pour le langage utilisé.
- ❖ Préparation du programme d'ajustement écrit en langage Fortran.
- ❖ L'introduction des données expérimentales analysées, et détection des grandes erreurs expérimentales.
- ❖ L'entrée des paramètres à ajuster, afin de construire une équation d'état locale et singulière.
- ❖ L'introduction de l'identité de la substance (Q-DATA).



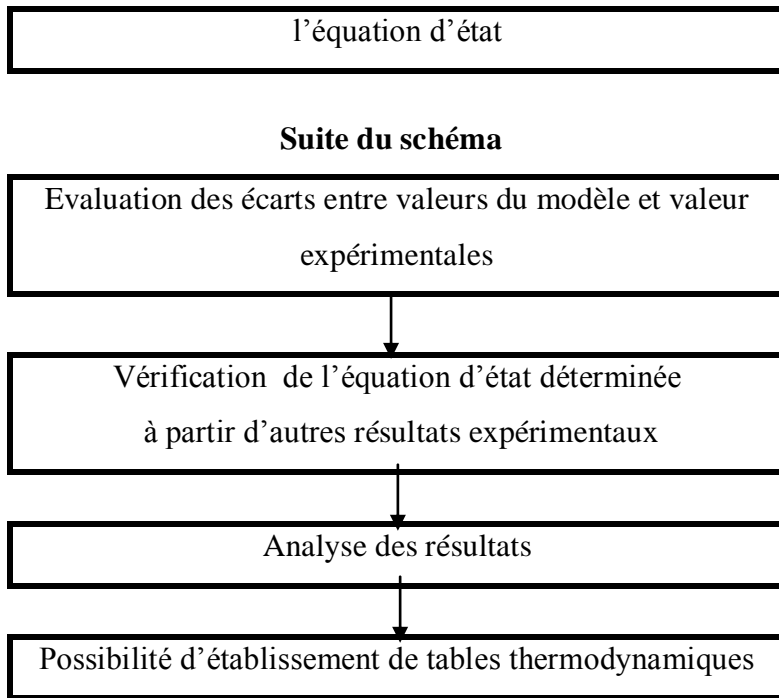


Schéma de procédure de détermination des propriétés thermodynamiques à partir du modèle adopté.

I.5.3. Résultats et discussion

- **Comparaison avec des données expérimentales**

Nous avons comparé les valeurs calculées à partir de notre modèle aux données expérimentales. Ces comparaisons ont été rapportées graphiquement. Nous avons défini la déviation $\Delta X\%$, entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales pour n'importe quelle propriété X :

$$\Delta X = \left[\frac{X_{Exp} - X_{Cal}}{X_{Exp}} \right] \% \quad (I, 122)$$

Nous avons défini également une déviation absolue moyenne d'une propriété X avec les N points données

$$\Delta \bar{X} = \sum_{i=1}^N \frac{|\Delta X|}{N} \quad (I, 123)$$

Bibliographie

- [1] T. Andrews, Gaseous and Liquid States, *Philos. Trans. Roy. Soc., London*, 159 (**1869**), 575.
- [2] J. D. Van der Waals, *Over de continuïteit van den gas - en vloeistoestand*, *Doctoral dissertation*, University of Leiden, (**1873**).
- [3] D. Landau, E. M. Lifshitz, *Statistical Physics* (Pergamon Pres, New York, **1980**).
- [4] E. Fermi, *Thermodynamics*, Dover publications, New York (**1956**).
- [5] J. Rossel, *Physique Générale*, Griffon, Neuchâtel (**1970**).
- [6] M. E. Fischer, In *Lecture Notes in Physics 186*, edited by F. J. W. Hahne (Springer-Verlag, Berlin, **1982**) p 1.
- [7] J. V. Sengers, J. M. H. Levelt Sengers, *Critical Phenomena in Classical Fluids*, in *Progress in liquid physics*, edited by C. A. Croxton, (Wiley, New York, **1978**), 103.
- [8] J. V. Sengers, J. M. H. Levelt Sengers, *Thermodynamic Behavior of Fluids Near the Critical Point*, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 37, 1 (**1986**) 189-222.
- [9] R. B. Griffiths, *Thermodynamic Functions for Fluids and Ferromagnets near the Critical Point*, *Phys. Rev.*, 158, 1 (**1967**) 176.
- [10] G. A. Baker, B. G. Nickel, M. S. Green, D. I. Merion, *Ising-Model Critical Indices in Three Dimensions from the Callan-Symanzik Equation*, *Phys. Rev. Lett.*, 36, 23 (**1976**) 1351.
- [11] A. Aharony, P. C. Hohenberg, *Universal Relations among Thermodynamic Critical Amplitudes*, *Phys. Rev. B*, 13, 7 (**1976**) 3080.
- [12] D. Z. Albert, *Behavior of the Borel Resummations for the Critical Exponents of the n-Vector Model*, *Phys. Rev. B*, 25, 7 (**1982**) 4810.
- [13] A. J. Liu, M. E. Fisher, *Statistical Mechanics and its Applications*, *Physica A*, 156, 1 (**1989**) 35-71.
- [14] J. F. Nicoll, P. C. Albright, *Crossover Functions by Renormalization-Group Matching: Three-Loop Results*, *Phys. Rev. B*, 31, 7 (**1985**) 4576.
- [15] C. Bervillier, *Estimate of a Universal Critical-Amplitude Ratio from its ϵ Expansion up to ϵ^2* , *Phys. Rev. B*, 34, 11 (**1986**) 8141.
- [16] K. G. Wilson, J. Kogut, *The Renormalization Group and the ϵ Expansion*, *Physics*

Reports, 12, 1 (1974) 75.

- [17] E. Brezin, J. Le Guillou, J. Zinn-Justin, Phase Transitions and Critical Phenomena, edited by C. Dohm and M. S. Green (Academic, New York, 1976) 6.
- [18] J. Hubbard, P. Sehofield, Wilson Theory of a Liquid-Vapor Critical Point, *J. Phys. Lett. A*, 40, 3 (1972) 245-246.
- [19] C. Vause, J. Sak, Non-Ising-Like Effects in the Liquid-Vapor Transition: Equations of State, *J. Phys. A*, 21 (1980) 2099. Erratum *Phys. Rev. A*, 23 (1981) 1562
- [20] J. F. Nicoll, Critical Phenomena of Fluids: Asymmetric Landau-Ginzburg-Wilson Model, *Phys. Rev. A*, 24, 4 (1981) 2203.
- [21] Statistical Field Theory (Addison-Wesley, Reading, MA, 1988).
- [22] D. J. Amit, 2nd ed. (World Scientific, Singapore, 1984).
- [23] Z. Y. Chen, P. C. Albright, J. V. Sengers, Crossover from Singular Critical to Regular Classical Thermodynamic Behavior of Fluids, *Phys. Rev. A*, 41, 6 (1990) 3161.
- [24] Z. Y. Chen, A. Abbaci, S. Tang, J. V. Sengers, Global Thermodynamic Behavior of Fluids in the Critical Region, *Phys. Rev. A*, 42, 8 (1991) 4470-4484.
- [25] J. F. Nicoll, J. K. Bhattacharjee, Crossover Functions by Renormalization-Group Matching: $O(\epsilon^2)$ Results, *Phys. Rev. B*, 23, 1 (1981) 389.
- [26] C. Bagnuls, C. Bervillier, Nonasymptotic Critical Behaviour from Field Theory for Ising Like Systems in the Homogeneous Phase : Theoretical Framework, *J. Phys. Lett.*, 45, 3 (1984) 95-100.
- [27] C. Bagnuls, C. Bervillier, D. J. Meiron, B. G. Nickel, Nonasymptotic Critical Behavior from Field Theory at $d=3$. II. The Ordered-Phase Case, *Phys. Rev. B*, 35 (1987) 3585. Erratum *Phys. Rev. B*, 65 (2002) 149901.
- [28] V. Dohm, General Relation Between the Specific Heat Above and below a Second-Order Phase Transition, *Phys. Rev. Lett.*, 53 (1984) 1379. Erratum *Phys. Rev. Lett.*, 53 (1984) 2520.
- [29] R. Schloms, V. Dohm, Minimal Renormalization without ϵ -Expansion: Critical Behavior in Three Dimensions, *Nucl. Phys. B*, 328, 3 (1989) 639-663.
- [30] J. C. Le Guillou, J. Zinn-Justin, Accurate Critical Exponents from the ϵ -Expansion, *J. Phys. Lett.*, 46, 4 (1985) 137-141.
- [32] A. A. Patashinskii, V. I. Pokrovskii, Fluctuational Theory of Phase Transitions, Pergamon, New York (1979).
- [33] J. M. H. Levelt Sengers; B. Kamgar Parsi; F. W. Balfour, J. V. Sengers,

- Thermodynamic Properties of Steam in the Critical Region, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 12, 1 (1983) 1-28.
- [34] S. S. Leung, R. B. Griffiths, Thermodynamic Properties Near the Liquid-Vapor Critical Line in Mixtures of He3 and He4, *Phys. Rev. A*, 8 (1973) 2670.
- [35] D. C. Peng, D. B. Robinson, A New Two-Constant Equation of State, *Ind. Eng. Chem. Fundamen.*, 15, 1, (1976) 59-64.
- [36] J. M. H. Levelt Sengers, J. V. Sengers, In Perspectives in Statistical Physics, edited by H. J. Raveché (North-Holland, amestrדם, 1981) 239.
- [37] P. C. Albright, J. V. Sengers, J. F. Nicoll, M. Ley-Koo, A Crossover Description for the Thermodynamic Properties of Fluids in the Critical Region, *Int. J. Thermophys.*, 7, 1 (1986) 75-85.
- [38] P. C. Albright, *Ph. D. Thesis*. (University of Maryland, 1985).
- [39] J. F. Nicoll, P. C. Albright, Background Fluctuations and Wegner Corrections, *Phys. Rev. B*, 34, 3 (1986) 1991.
- [41] A. D. Bruce, D. J. Wallace, Crossover Behaviour and Effective Critical Exponents in Isotropic and Anisotropic Heisenberg Systems, *Phys. Rev. A: Math. Gen.*, 9, 7 (1976) 1117.
- [42] J. F. Nicoll, J. K. Bhattacharjee, Crossover Functions by Renormalization-Group Matching: $O(\epsilon^2)$ Results, *Phys. Rev. B*, 23, 1 (1981) 389.
- [40] J. R. Fox, Method for Construction of Nonclassical Equations of State, *Fluid Phase Equilib.*, 14 (1983) 45-53.
- [43] C. Bagnuls, C. Bervillier, Nonasymptotic Critical Behaviour from Field Theory for Ising Like Systems in the Homogeneous Phase: Theoretical Framework, *J. Phys. Lett.*, 45, 3 (1984) 95-100.
- [44] C. Bagnuls, C. Bervillier, D. I. Meiron, B. G. Nickel, Nonasymptotic Critical Behaviour from Field Theory at $d=3$. II. The Ordered-Phase Case, *Phys. Rev. B*, 35 (1987), 3585. Erratum *Phys. Rev. B*, 65, (2002) 149901.
- [45] R. Schloms, V. Dohm, Minimal Renormalization without ϵ -Expansion: Critical Behavior in Three Dimensions, *Nucl. Phys. B*, 328, 3 (1989) 639-663.
- [46] R. Schloms, V. Dohm, Renormalization-Group Functions and Nonuniversal Critical Behaviour, *Europhys. Lett.*, 3, 7 (1987) 413.
- [47] E. Brézin, J. C. Le Guillou, J. Zinn-Justin, edited by C. Domb and M. S. Green

(Academic, New York, **1976**), vol 6.

- [48] Z. Y. Chen, A. Abbaci, S. Tang, J. V. Sengers, Global Thermodynamic Behaviour of Fluids in the Critical Region, *Phys. Rev. A*, 42, 8 (**1990**) 4470-4484.
- [49] S. Tang, J. V. Sengers, Z. Y. Chen, Nonasymptotic Critical Thermodynamical Behavior of Fluids, *Physica. A*, 179, 3 (**1991**) 344-377.
- [50] J. F. Nicoll, P. C. Albright, Crossover Functions by Renormalization-Group Matching: Three-Loop Results, *Phys. Rev. B*, 31, 7 (**1985**) 4576.
- [51] A. Rizzi, A. Abbaci, A Thermodynamic Equation of State for the Critical Region of Argon, *J. Mol. Liq.*, 171 (**2012**) 64-70.
- [52] A. Abbaci. Ph. D. Thesis (University of Maryland, **1991**).
- [53] A. J. Liu, M. E. Fisher, The Three-Dimensional Ising Model Revisited Numerically, *Physica A*, 156, 1 (**1989**) 35-76.
- [54] M. Ley-Koo, M. S. Green, Consequences of the Renormalization Group for the Thermodynamics of Fluids Near the Critical Point, *Phys. Rev. A*, 23, 5 (**1981**) 2650.
- [55] F. C. Zhang, R. K. P. Zia, A Correction-to-Scaling Critical Exponent for Fluids at Order ε^3 , *J. Phys. A*, 15, 10 (**1982**) 3303.

Chapitre II

Application au méthane

II. Partie 1: Equations d'état et données expérimentales

II.1. Introduction

Le méthane est le premier composé du groupe des alcanes de la famille des hydrocarbures de formule générale CH_4 , sa masse molaire est $M=16,0425$ g/mol, il existe en gaz comprimé ou liquéfié, incolore et inodore. Le gaz naturel est majoritairement composé de méthane, c'est pour cette raison que la connaissance des propriétés thermodynamiques de ce fluide est demandée. Le méthane supercritique est utilisé dans l'industrie, pour les moteurs à combustion interne et les appareils de refroidissement [1]. Cet hydrocarbure est utile pour le mécanisme de la liquéfaction et la séparation dans la pétrochimie [2], en plus, cette substance est utilisée:

- Comme une importante source de matière première pour la production de l'hydrogène;
 - Pour la production des produits et solvants chimiques industriels tel que: le chloroforme, des dérivés fluorés (les fréons), gaz propulseur, fluide caloporteur.
 - Comme référence dans les mesures calorimétriques (mesure de pouvoir calorifique) en le mélangeant avec d'autres hydrocarbures.
 - Pour calibrer les analyseurs d'impuretés, nous citons les analyseurs de contrôle de l'environnement et les procédés en pétrochimie.
- ❖ Pour comprendre le comportement de ce gaz, il est impératif de connaître ses propriétés physico-chimiques. Le Tableau (II-1) englobe quelques valeurs de ces propriétés.

Tableau II-1: Propriétés physico-chimiques du méthane

| Propriété physico-chimique | Valeur |
|---------------------------------|--------------|
| Température de fusion | 90.69 K |
| Température d'ébullition | 111.63 K |
| Chaleur latente de fusion | 58.682 kJ/kg |
| Chaleur latente de vaporisation | 510.83 kJ/kg |
| Température critique | 190.56 K |
| Pression critique | 4.59 MPa |

| | |
|--------------------------|-------------------------|
| Masse volumique critique | 162.7 kg/m ³ |
|--------------------------|-------------------------|

Suite du **Tableau II-1**: Propriétés physico-chimiques du méthane

| Propriété physico-chimique | Valeur |
|-------------------------------------|-------------------------------|
| Viscosité (à 273.15 K) | 1.0245 10 ⁻⁴ Poise |
| Conductivité thermique (à 273.15 K) | 30.57 Mw/MK |

II.2. Equations d'état du méthane

Les premiers chercheurs qui ont développé une équation d'état pour le méthane sont Gielen en 1973 [3] et Chapela en 1974 [4]. Ils ont présenté une équation d'état pour le dioxyde de carbone et le méthane comme étant une somme de deux équations, une équation d'échelle valable au voisinage du point critique et l'autre une équation analytique valable dans la région classique, ce qui implique une équation combinée. Cependant, cette dernière fait apparaître un comportement anormal des propriétés thermodynamiques au voisinage de la région critique.

Par la suite, En 1978, Angus [5] a développé une autre équation d'état qui combine une équation analytique globale avec une équation d'échelle près du point critique. Après un certain temps, Anisimov [6] a élaboré une équation qui contient les exposants critiques universels satisfaisants les lois d'échelles, avec le même principe des équations précédentes [3, 4].

Par le biais d'une équation non analytique, Fox [7], Erickson et Leyland [8] ont mis au point une fonction d'état réduite en préservant le comportement classique aux conditions loin de la région critique. Cette fonction obéit aux lois d'échelles près de la région critique.

En 1988, Kurumov et ses collaborateurs [9] ont représenté les propriétés thermodynamiques du méthane près du point critique avec une équation d'échelle paramétrique déjà proposée à l'origine par Balfour [10]. Cette même équation a été utilisée par Sengers et al pour décrire le comportement thermodynamique de plusieurs fluides [11].

Récemment, de nombreux chercheurs ont essayé de développer une équation d'état basée sur la fonction de l'énergie libre de Helmholtz du méthane en fonction de la masse volumique et de la température [12- 14]. Brandani et Prausnitz [12] ont été les premiers à montrer qu'en ajoutant quelques corrections à la fonction de l'énergie libre de Helmholtz, nous pouvons arriver à une équation généralisée.

De nouvelles équations fondamentales ont été proposées par Friend et ses collaborateurs en 1989 [13] et par Setzmann et Wagner en 1991 [2]. En s'appuyant sur l'équation globale de Setzmann et Wagner [2], Jin et son équipe [14] ont établi une équation d'état du méthane au voisinage du point critique utilisant les lois d'échelles critiques.

Cependant, en collaboration avec Sengers, Kiselev [15] a établi une équation à plusieurs paramètres appelé modèle de crossover pour déterminer le comportement des propriétés thermodynamiques des fluides en particulier le méthane, l'éthane et leurs mélanges dans le voisinage immédiat du point critique.

Sengers et Kiselev ainsi que Abdulagatov [16] ont simultanément élaboré une équation d'état dite équation de viriel pour déterminer les propriétés thermodynamiques des fluides purs et leurs mélanges dans la région supercritique ($T \geq T_c$) comme: l'eau, le méthane, le n-hexane, le n-octane et le benzène et leurs mélanges aqueux.

Une équation paramétrique a été proposée par Span et Wagner [17] pour comprendre le comportement thermodynamique du méthane et d'autres fluides purs.

Après avoir développé une équation cubique généralisée (GC) pour les fluides purs, [18]; Kiselev et Ely [19] ont été obligé d'apporter des modifications à l'équation d'état cubique généralisée (GC EOS), puisque l'équation d'état proposée fait apparaître des comportements non physiques quand l'extrapolation se fait à des températures et des masses volumiques élevées.

II.3. Données expérimentales du méthane

II.3.1. Paramètres critiques

Les valeurs des paramètres critiques, la pression, la masse volumique et la température critique P_c , ρ_c et T_c rapportées par la littérature par Kleinrahm et Wagner [20] sont confirmés par Kurumov [7].

Par ailleurs, Il existe dans la littérature d'autres valeurs des paramètres critiques. Ces valeurs sont présentées dans le tableau suivant:

Tableau II-2: Paramètres critiques du méthane

| T_c (K) | P_c (MPa) | ρ_c (Kg / m ³) | Auteurs | Références |
|-----------|-------------|---------------------------------|-------------------|------------|
| 190.593 | 4.6072 | 162.50 | Bloomer et Parent | [21] |
| 190.800 | 4.6265 | 162.50 | Vennix | [22] |
| 190.800 | 4.6200 | 162.60 | Grigor et Steele | [23] |
| 190.600 | 4.6200 | 166.00 | Rici et Scafè | [24] |
| 190.563 | 4.5947 | 162.80 | Jansoone et al. | [25] |

| | | | | |
|---------|--------|--------|---------------|-------|
| 190.543 | 4.5947 | 163.64 | Goodwin | [26] |
| 190.568 | 4.5955 | 159.59 | Gielen et al. | [3] |
| 190.568 | 4.5955 | 163.00 | Olson | [27]] |

Suite du **Tableau II-2**: Paramètres critiques du méthane

| | | | | |
|---------|--------|---------|------------------------|------|
| 190.564 | 4.5992 | 162.66 | Kleinrahm et Wagner | [20] |
| 190.564 | 4.5922 | 162.66 | Setzman et Wagner | [2] |
| | | | Kurumov | [9] |
| 190.551 | 4.5992 | 162.66 | Händel et al. | [28] |
| 190.564 | 4.5990 | 160.38 | Jin et al. | [14] |
| 190.560 | 4.6000 | 163.000 | Le Neindre et Garrabos | [29] |

II.3.2. Données expérimentales (P , ρ , T)

Au début du dernier siècle, le méthane et en particulier le méthane supercritique a sollicité l'intérêt de plusieurs chercheurs; Michels et Nederbragt [30] ont été les premiers à entamer cette substance. Ils ont effectué 119 mesures expérimentales dans la région supercritique du méthane ($T > T_c$) dans un intervalle de température ($273 \text{ K} \leq T \leq 423 \text{ K}$) et de pression ($1.9 \text{ MPa} \leq P \leq 39 \text{ MPa}$).

A la fin des années cinquante, Schamps et ses collaborateurs [31] ont effectué des mesures des masses volumiques pour différentes température sur la substance dans le même intervalle de température que Michels et Nederbragt [30], à des pressions qui varient entre $1.7 \text{ MPa} \leq P \leq 26.1 \text{ MPa}$.

En 1964, Douslin et ses collaborateurs [32] ont réalisé d'autres mesures liées au méthane dans la région supercritique dans un intervalle de température ($273 \text{ K} \leq T \leq 623 \text{ K}$) et de pression ($1.6 \text{ MPa} \leq P \leq 38.2 \text{ MPa}$). Après quelques années, une série de 84 points expérimentaux a été mesurée par Mamedov et Mamedov [33] du méthane supercritique ($294 \text{ K} \leq T \leq 478 \text{ K} - 1.4 \text{ MPa} \leq P \leq 21 \text{ MPa}$).

En 1970, Vennix [34] fut le premier chercheur qui s'est intéressé au méthane aux alentours de sa région critique. Il a réalisé au total 261 mesures dans un intervalle de température ($150 \text{ K} \leq T \leq 275 \text{ K}$) et de pression ($1.5 \text{ MPa} \leq P \leq 70 \text{ MPa}$).

Au début des années quatre vingt, Pope [35] s'est intéressé à la substance et a réalisé une série de points expérimentaux dans la région classique et au point critique du méthane, 139 mesures dans un intervalle de température ($126 \text{ K} \leq T \leq 191 \text{ K}$) et de pression ($0.1 \text{ MPa} \leq P \leq 4.6 \text{ MPa}$). Tandis que Roe [36] a effectué des mesure sur le méthane autour du point critique ($156 \text{ K} \leq T \leq 291 \text{ K}$) et ($0.3 \text{ MPa} \leq P \leq 10.0 \text{ MPa}$).

Quant à Goodwin [37], il a effectué 554 mesures de la masse volumique sur le méthane jusqu'à des pressions élevées ($0.3 \text{ MPa} \leq P \leq 70.0 \text{ MPa}$) et des températures allant de 90 K à 500 K. A la fin des années soixante dix, Trappeniers et ses collaborateurs [38] ont fait des mesures sur le méthane supercritique sous des pressions très élevées ($1.8 \text{ MPa} \leq P \leq 260.0 \text{ MPa}$) et à des températures ($273 \text{ K} \leq T \leq 423 \text{ K}$), suivi de Achtermann et collaborateurs [39-41] qui ont mesuré les masses volumiques du méthane entre (0.1 – 10.6) MPa à des températures variant entre ($273 \text{ K} \leq T \leq 473 \text{ K}$). Suite à cela, Mollerup [42] a réalisé des mesures sur la substance du méthane, il a mesuré les masses volumiques en fixant la température à 310 K à des pressions élevées ($0.2 \text{ MPa} \leq P \leq 72.0 \text{ MPa}$).

Un peu plus tard, Kleinrahm et ses collaborateurs [20, 43] ont établi deux séries de mesures, la première autour de la région critique ($180 \text{ K} \leq T \leq 193 \text{ K} - 3.3 \text{ MPa} \leq P \leq 6.7 \text{ MPa}$) et la deuxième, dans la région supercritique ($273 \text{ K} \leq T \leq 323 \text{ K} - 0.1 \text{ MPa} \leq P \leq 8.0 \text{ MPa}$).

En 1986, Achtermann et ses collaborateurs [44] ont réalisé une mesure de 35 points à un isotherme de 323 K dans un intervalle de pression de ($1.0 \text{ MPa} \leq P \leq 29.0 \text{ MPa}$).

Ensuite, Händel en collaboration avec Kleinrahm et Wagner [28] a établi une série de 270 données expérimentales couvrant ainsi la région classique et la région supercritique sur un intervalle de température ($100 \text{ K} \leq T \leq 260 \text{ K}$) et de pression ($0.2 \text{ MPa} \leq P \leq 8.0 \text{ MPa}$).

Dans les années quatre-vingt dix du dernier siècle, Jaeschke et Humphreys [45] ont mis au point une importante banque de données, 612 mesures de la substance en dessus de la température critique ($273 \text{ K} \leq T \leq 353 \text{ K}$) et de pression ($0.5 \text{ MPa} \leq P \leq 28.1 \text{ MPa}$) [44]. Ensuite, Pieperbeck et ses assistants [46], ont mesuré les masses volumiques du méthane dans un intervalle de température ($263 \text{ K} \leq T \leq 323 \text{ K}$) et de pression ($0.1 \text{ MPa} \leq P \leq 12.0 \text{ MPa}$). Après quelques temps, Malbrunot et son équipe [47] ont calculé les masses volumiques du méthane à une température $T = 298 \text{ K}$ en variant la pression de 7 MPa à 710 MPa. Fenghour [48] s'est intéressé à la région supercritique de la substance, il a réalisé une série de 176 points à des températures et des pressions très élevées ($323 \text{ K} \leq T \leq 700 \text{ K} - 5.0 \text{ MPa} \leq P \leq 35.2 \text{ MPa}$). Hou et son équipe [49] ont effectué des calculs de mesures dans un intervalle étroit de température ($300 \text{ K} \leq T \leq 320 \text{ K}$) et de pression ($0.1 \text{ MPa} \leq P \leq 11.1 \text{ MPa}$). En ce qui concerne Abdulagatov et ses collaborateurs [50], ils ont mesuré la masse volumique du méthane dans un intervalle étroit de température ($523.15 \text{ K} \leq T \leq 673.15 \text{ K}$) et de pression ($0.1 \text{ MPa} \leq P \leq 12.0 \text{ MPa}$).

A la fin des années quatre-vingt dix, Klimeck [51] a réalisé des mesures sur plusieurs substances comme le dioxyde de carbone, l'argon et le méthane. Pour le méthane, il s'est intéressé à la région supercritique en dessus de la température critique. 159 données expérimentales entre ($240 \text{ K} \leq T \leq 520 \text{ K}$) et une pression ($2.0 \text{ MPa} \leq P \leq 30.0 \text{ MPa}$). Par la suite, Nowak en collaboration avec Kleinrahm et Wagner [52] ont effectué 53 mesures sur la substance dans un intervalle de température ($273 \text{ K} \leq T \leq 323\text{K}$) et de pression ($6.0 \text{ MPa} \leq P \leq 12.0 \text{ MPa}$).

Enfin, les données les plus récentes sont celles d'Evers [53], en plus de la masse volumique, il a mesuré la viscosité de l'azote, l'hélium, le néon, l'argon, le krypton et le méthane dans intervalle de température ($323.15 \text{ K} \leq T \leq 523.15 \text{ K}$) et de pression ($0.094 \text{ MPa} \leq P \leq 28.139 \text{ MPa}$).

Les données expérimentales (P, ρ, T) du méthane sont présentées dans le tableau suivant:

Tableau II-3: Données expérimentales (P, ρ, T) du méthane

| Auteurs | Références | Nombres de données expérimentales | Intervalle de température (K) | Intervalle de pression (MPa) |
|-----------------------|------------|-----------------------------------|-------------------------------|------------------------------|
| Michels et Nederbragt | [30] | 119 | 273-423 | 1.9-39 |
| Schamp et al. | [31] | 118 | 273-423 | 1.7-26.1 |
| Douslin et al. | [32] | 317 | 273-623 | 1.6-38.2 |
| Mamedov et Mamedov | [33] | 84 | 294-478 | 1.4-21 |
| Vennix | [34] | 261 | 150-275 | 1.5-70 |
| Pope | [35] | 139 | 126-191 | 0.1-4.6 |
| Roe | [36] | 82 | 156-291 | 0.3-10.0 |
| Goodwin et al. | [37] | 554 | 92-500 | 0.3-70 |
| Trappeniers et al. | [38] | 472 | 273-423 | 1.8-260 |
| Achtermann et al. | [39] | 71 | 273-293 | 0.1-7.7 |
| Achtermann et al. | [40] | 68 | 273-323 | 0.1-8.6 |
| Achtermann et al. | [41] | 654 | 273-373 | 0.4-10.6 |
| Mollerup | [42] | 51 | 310 | 0.2-72.0 |
| Kleinrahm et al. | [20] | 206 | 180-193 | 3.3-6.7 |
| Kleinrahm et al. | [43] | 169 | 273-323 | 0.1-8.0 |
| Achtermann et al. | [44] | 35 | 323 | 1.0-29.0 |
| Jaeschke et Humphreys | [45] | 612 | 273-353 | 0.5-28.1 |
| Pieperbeck et al. | [46] | 175 | 263-323 | 0.1-12.0 |
| Malbrunot et al. | [47] | 38 | 298 | 7.0-710 |
| Fenghour et al. | [48] | 176 | 323-700 | 5.0-35.2 |

| | | | | |
|--------------------|------|-----|--------------|----------|
| Händel et al. | [28] | 270 | 100–260 | 0.2–8.0 |
| Hou et al. | [49] | 47 | 300–320 | 0.1–11.1 |
| Abdulagatov et al. | [50] | 46 | 523.1-673.15 | 1.0-12.0 |
| Klimeck | [51] | 159 | 240–520 | 2.0–30.0 |

Suite du **Tableau II-3**: Données expérimentales (P , ρ , T) du méthane

| | | | | |
|--------------|------|----|---------|------------|
| Nowak et al. | [52] | 53 | 273-323 | 6.0-12 |
| Evers et al. | [53] | 59 | 233-523 | 0.09-28.14 |

II.3.3. Données expérimentales de la chaleur spécifique isochorique C_v

Dans les années soixante dix, Younglove [54] a proposé une série de données expérimentales de 281 points de la chaleur spécifique isochorique C_v du méthane dans un intervalle de température de ($92\text{K} \leq T \leq 298 \text{ K}$). Suivi de Roder [55] avec 28 points expérimentaux dans un intervalle de ($146\text{K} \leq T \leq 218 \text{ K}$).

Le récapitulatif des données expérimentales de la chaleur spécifique isochorique C_v du méthane est présenté dans le tableau suivant:

Tableau II-4: Données expérimentales de la chaleur spécifique isochorique C_v du méthane

| Auteurs | Références | Nombres de données expérimentales | Intervalle de température (K) | Intervalle de masse volumique (Kg/m^3) |
|-----------|------------|-----------------------------------|-------------------------------|---|
| Younglove | [54] | 281 | 92–298 | 128–448 |
| Roder | [55] | 28 | 146–218 | 176–384 |

II.1.3.4. Données expérimentales de la chaleur spécifique isobarique C_p

A la fin des années soixante dix du siècle dernier, Van Kasteren et Zeldenrust [56] ont réalisé 21 mesures de la chaleur spécifique isobarique C_p du méthane à 3.2 MPa et 5.0 MPa dans un intervalle de température de ($110.0 \text{ K} \leq T \leq 250.0 \text{ K}$).

Récemment, Ernst et son équipe [57] ont effectué des mesures sur la substance de 0.1 MPa jusqu'à 30 MPa, 63 mesures dans un intervalle de température de ($250.0 \text{ K} \leq T \leq 350.0 \text{ K}$).

Les données expérimentales de la chaleur spécifique isobarique C_p du méthane sont présentées dans le tableau suivant:

Tableau II-5: Données expérimentales de la chaleur spécifique isobarique C_p du méthane

| Auteurs | Références | Nombres de données expérimentales | Intervalle de température (K) | Intervalle de pression (MPa) |
|----------------------------|------------|-----------------------------------|-------------------------------|------------------------------|
| Van Kasteren et Zeldenrust | [56] | 21 | 110–250 | 3.2–5.0 |
| Ernst et al. | [57] | 63 | 250–350 | 1.0–30 |

II.3.5. Données expérimentales de la vitesse du son C_s

Dans la littérature, de nombreuses équipes de recherches se sont intéressé par la mesure de la vitesse du son dans le méthane à fin de déterminer les propriétés thermophysiques et le comportement thermodynamique de cette substance. Au dessus du point critique, Goodwin [58] est parmi les premiers à faire des mesures dans un intervalle de température de ($255.0 \text{ K} \leq T \leq 350.0 \text{ K}$) et de pression ($0.05 \text{ MPa} \leq P \leq 7.2 \text{ MPa}$), suivi de Boyes [61] ($255.0 \text{ K} \leq T \leq 349.0 \text{ K}$)- ($0.2 \text{ MPa} \leq P \leq 10.3 \text{ MPa}$), Trusler et Zarari [62] ($275.0 \text{ K} \leq T \leq 375.0 \text{ K}$)- ($0.4 \text{ MPa} \leq P \leq 10.1 \text{ MPa}$), Beckermann et Kohler ($250.0 \text{ K} \leq T \leq 350.0 \text{ K}$)- ($0.5 \text{ MPa} \leq P \leq 10.1 \text{ MPa}$) et Lemming ($232.0 \text{ K} \leq T \leq 350.0 \text{ K}$)- ($0.1 \text{ MPa} \leq P \leq 0.5 \text{ MPa}$) [62, 64].

Ce n'est qu'aux années quatre-vingt dix que nous avons trouvé des mesures expérimentales autour du point singulier, Kortbeek et Schouten [59] ont effectué 90 points de mesures dans un intervalle de température de ($148.0 \text{ K} \leq T \leq 298.0 \text{ K}$) à de hautes pressions ($100.0 \text{ MPa} \leq P \leq 100.0 \text{ MPa}$). Tandis que Trusler et Zarari [64] ont réalisé une série de 61 mesures à de basses pressions ($0.5 \text{ MPa} \leq P \leq 10.0 \text{ MPa}$) et dans un intervalle de température de ($125.0 \text{ K} \leq T \leq 250.0 \text{ K}$).

Le récapitulatif des données expérimentales de la vitesse du son C_s dans le méthane est présenté dans le tableau suivant:

Tableau II-6: Données expérimentales de la vitesse du son C_s dans le méthane

| Auteurs | Références | Nombres de données expérimentales | Intervalle de température (K) | Intervalle de pression (MPa) |
|----------------------|------------|-----------------------------------|-------------------------------|------------------------------|
| Goodwin | [58] | 46 | 255–350 | 0.05–7.2 |
| Kortbeek et Schouten | [59] | 90 | 148–298 | 100–1000 |
| Ewing et Goodwin | [60] | 35 | 255–300 | 0.2–10.1 |
| Boyes | [61] | 129 | 250–349 | 0.2–10.3 |

| | | | | |
|---------------------------|------|----|---------|----------|
| Trusler et Zarari | [62] | 80 | 275–375 | 0.4–10.1 |
| Beckermann et Kohler | [63] | 87 | 250–350 | 0.5–10.0 |
| Trusler et Zarari | [64] | 61 | 125–250 | 0.02–1.4 |
| Lemming | [65] | 62 | 232–350 | 0.1–0.5 |
| Trusler et Costa-Gomes | [66] | 55 | 250–350 | 0.5–30.0 |

II. Partie 2: Résultats et discussion

II.1. Application au méthane

Pour le développement d'une équation d'état pour le méthane, nous avons appliqué le modèle du crossover au méthane et fixé les paramètres dépendants de la nature de la substance, en l'occurrence, le système méthane.

Nous avons utilisé les paramètres critiques (P_c, ρ_c, T_c) obtenus par Händel et ses collaborateurs [28]. La combinaison des paramètres du système comporte: Les paramètres de crossover \bar{u} et Λ , les paramètres d'échelle c , c_b , c_p et d_I , les paramètres classiques a_{05} , a_{06} , a_{14} , a_{22} et les paramètres analytiques \tilde{A}_j sont fixés par l'ajustement des données expérimentales (P, ρ, T) mesurées par Händel et ses collaborateurs [28] pour aboutir à une équation d'état propre au méthane.

En analysant les données expérimentales obtenues pour le méthane, nous avons constaté que celles de Händel et son équipe singulière [28] sont les plus récentes. Par ailleurs, ces données sont les seules à couvrir la région.

Les incertitudes relatives aux valeurs expérimentales de la pression, de la masse volumique et de la température sont respectivement: $\sigma_p = 0.00007$ MPa, $\sigma_\rho = 0.02$ Kg/m³, $\sigma_T = 0.001$ K [28, 67].

Pour formuler une équation fondamentale, nous avons déterminé les paramètres calorifiques $\tilde{\mu}_j$ à partir de l'ajustement du modèle de crossover aux données expérimentales de la chaleur spécifique isochorique C_V de Roder [55] à $\rho = \rho_c$.

D'après la littérature, il existe deux séries de points de mesures de la chaleur spécifique isochorique, celle de Younglove [54] et de Roder [55], nous n'avons eu accès qu'aux données de ce dernier.

II.2. Résultats et discussion

II.2.1. Comparaison avec des données expérimentales (P, ρ, T)

Le modèle proposé donne une bonne représentation des propriétés thermodynamiques du méthane (Figure II-1).

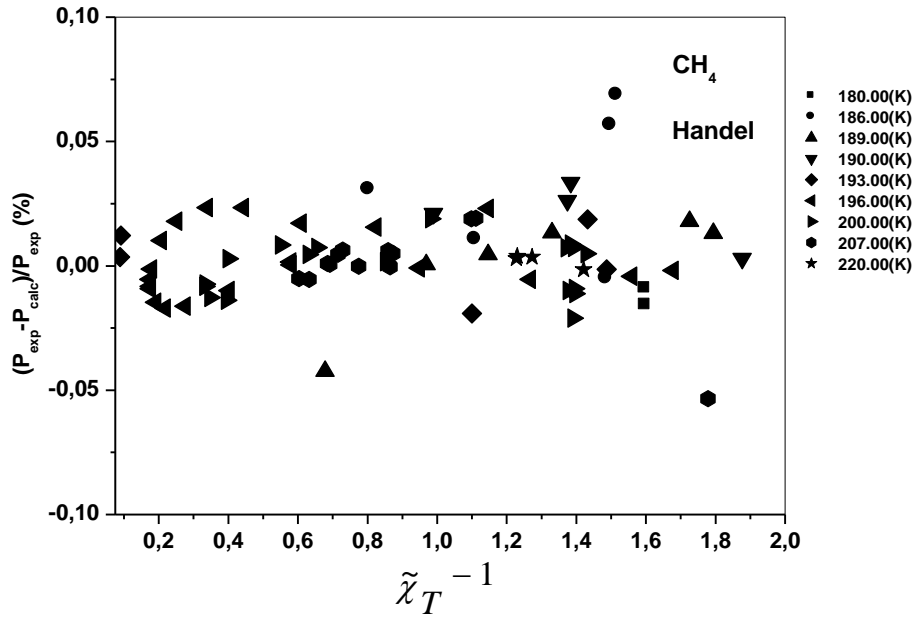


Figure II-1: Déviation relative aux valeurs expérimentales de pression obtenues par Händel et al [28] et celles calculées à partir du modèle du crossover. Les déviations sont rapportées en fonction de l'inverse de la susceptibilité.

Le domaine de validité de l'équation proposée par notre modèle est:

Dans un intervalle de l'inverse de la susceptibilité

$$\tilde{\chi}_T^{-1} \leq 1.8 \quad (\text{II. 1})$$

Avec une plage de température définie par:

$$180 \text{ K} \leq T \leq 220 \text{ K} \quad (\text{II. 2})$$

A une plage de masse volumique définie par:

$$70 \text{ Kg/m}^3 \leq \rho \leq 300 \text{ Kg/m}^3 \quad (\text{II. 3})$$

La comparaison des déviations des pressions expérimentales de (P, ρ, T) rapporté par Händel et al [28] avec celles calculées par le modèle de crossover est présentée sur la Figure (II-1). La déviation en pourcentage de la pression pour les données de Händel [28], $\Delta P = (P_{\text{exp}} - P_{\text{cal}}) / P_{\text{exp}} \%$ par rapport à l'équation d'état fournit une moyenne de déviation (AAD) $\Delta P = 0.0027 \%$, avec une déviation maximale de 0.0420% .

D'après ces déviations, le résultat obtenu est fiable, notre équation est donc valable pour le domaine de température et de masse volumique ainsi considéré.

En dehors de l'intervalle de température et de masse volumique défini précédemment, notre équation d'état n'est plus valable, et par conséquent d'autres équations d'états prendront le relais. Ce résultat confirme la fiabilité de notre modèle.

II.2.2. Comparaison des propriétés calorifiques

II.2.2.1. Données expérimentales de la chaleur spécifique isochorique C_v

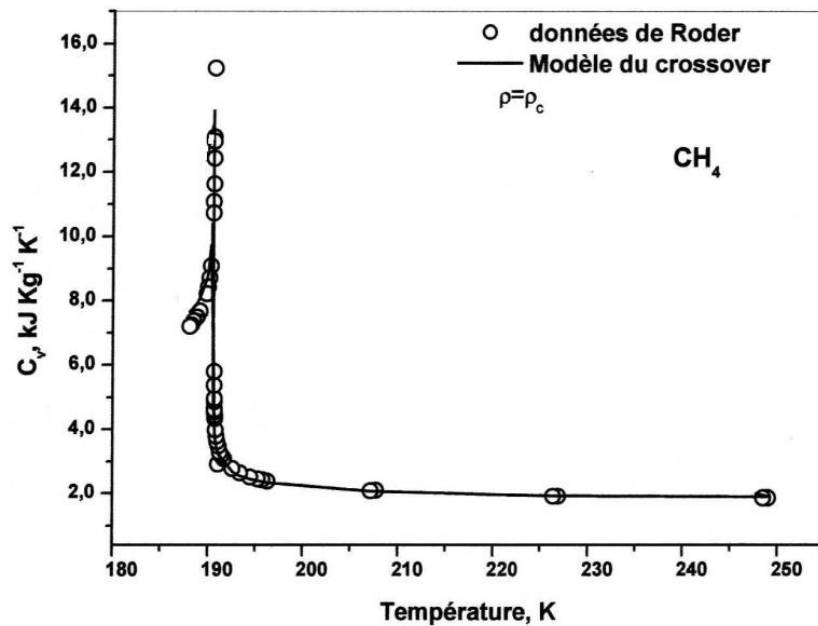


Figure II-2: Chaleur spécifique isochorique du méthane. Représentation des données expérimentales obtenues par Roder [55] par des cercles, les valeurs calculées à partir du modèle par une courbe.

Nous avons fixé les paramètres calorifiques $\tilde{\mu}_2$, $\tilde{\mu}_3$ et $\tilde{\mu}_4$ de la partie analytique de C_v . Les valeurs trouvées sont présentées dans le Tableau (II-7). Ce résultat est calculé à partir d'un ajustement des données de la chaleur spécifique isochorique pour la masse volumique critique fournies par Roder [55]. Les comparaisons de notre équation de crossover avec les données expérimentales de C_v de Roder sont présentées sur la Figure (II-2) qui montre l'allure de la chaleur spécifique isochorique C_v en fonction de la température.

Les points expérimentaux sont indiqués par un symbole (des cercles) et les valeurs calculées par l'équation de crossover sont représentées par une courbe. L'allure de la courbe

montre une bonne concordance entre les deux valeurs d'un pic maximum commun à la température critique.

- ❖ Le Tableau (II-7) donne les paramètres dépendants du système lié au méthane déterminés par le modèle du crossover à six termes.

Tableau II-7: Paramètres dépendants du système lié au méthane

| | |
|---|---|
| Paramètres critiques | $T_c = 190.564 \text{ K}$ $\rho_c = 162.66 \text{ Kg/m}^3$ $P_c = 4.5922 \text{ MPa}$ |
| Paramètres d'échelles | $c = -0.0010$ $c_t = 1.7268$ $c_\rho = 2.4224$ |
| Paramètres de crossover | $\bar{u} = 0.5432$ $\Lambda = 1.373$ |
| Paramètres classiques | $a_{05} = -0.2071$ $a_{06} = -0.8695$ $a_{14} = 0.2206$ $a_{22} = 0.1596$ |
| Paramètres de pression analytiques | $\tilde{A}_0 = -1$ $\tilde{A}_1 = -4.9838$ $\tilde{A}_2 = 2.4568$ $\tilde{A}_3 = -0.1756$ $\tilde{A}_4 = 1.0242$ $d_1 = 0.2156$ |
| Paramètres calorifiques | $\tilde{\mu}_2 = -8.5637$ $\tilde{\mu}_3 = -5.4329$ $\tilde{\mu}_4 = -5.2509$ |

II.3. Amplitudes et rapports entre amplitudes

Les expressions relatives aux amplitudes critiques et leurs rapports sont rapportées dans le premier chapitre. Les valeurs des amplitudes critiques du méthane proposées par le modèle du crossover sont : $A^+ = 3.286$, $\Gamma^+ = 0.051$, $B = 1.31$, $D = 5.34$, $\xi_0 = 0.24 \text{ nm}$. Ces valeurs sont proches de celles trouvées dans la littérature [68].

La valeur de l'amplitude $B = 1.46$, calculée par Kiselev et Sengers [68] de la mesure directe des données expérimentales de la chaleur spécifique isochorique C_v de Roder [54]. Tandis que la valeur $B = 1.37$, est calculée de la mesure directe des données expérimentales de la masse volumique de Händel et al [28]. La valeur $\Gamma^+ = 0.061$, l'amplitude liée à la susceptibilité, est calculée à partir de la mesure directe des données expérimentales de (P, ρ, T) de Kurumov et al. [69].

Concernant l'amplitude ξ_0 liée à la longueur de Corrélation ζ , nous avons trouvé la même valeur de Kiselev et Sengers ($\xi_0 = 0.24$ nm) [68].

Les valeurs des amplitudes critiques du méthane et leurs rapports, sont représentées dans le Tableau (II-8) avec les valeurs publiées ou déduites par d'autres travaux dans la littérature [29, 70, 71].

Tableau II-8: Amplitudes critiques du méthane

| A^+ | Γ^+ | B | D | $A^+\Gamma^+ / B^2$ | $\Gamma^+ DB^{\delta-1}$ | ξ_0 (nm) |
|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|---------------------|--------------------------|--------------------|
| 3.286 ^a | 0.051 ^a | 1.310 ^a | 5.340 ^a | 0.029 ^a | 1.490 ^a | 0.240 ^a |
| 2.900 ^b | 0.063 ^b | 1.460 ^b | 5.410 ^b | 0.056 ^b | 1.690 ^b | 0.240 ^b |
| 2.070 ^c | 0.061 ^c | 1.480 ^c | | | | |
| | | 1.600 ^d | | | | |
| | | 1.475 ^e | | | | |
| | | 1.370 ^f | | | | |

^a : Ce présent travail, ^b : Kiselev et Sengers [68], ^c : Kurumov et al. [69],
^d : Kiselev et al. [70], ^e : Le Neindre et al. [29], ^f : Moldover [71].

II.4. Conclusion

Nous avons pu déterminer une équation d'état fondamentale qui décrit le comportement des propriétés thermodynamiques du méthane, en appliquant le modèle du crossover sur les données expérimentales (P, ρ, T) [28] et de la chaleur spécifique isochorique C_v [55]. Une équation valable dans un intervalle de température et de masse volumique considéré [relations (II. 1), (II. 2) et (II. 3)].

L'ajustement des données expérimentales de (P, ρ, T) rapporté par Händel et al [28], nous a permis de fixer les paramètres de l'équation d'état (voir Tableau II-7) qui dépendent du méthane. Le modèle du crossover a bien reproduit les valeurs des pressions expérimentales, qui se traduisent par des déviations minimales exprimées en pourcentage $\Delta P = (P_{\text{exp}} - P_{\text{cal}}) / P_{\text{exp}}$ %, avec une moyenne $\Delta P = 0.0027$ % et une déviation maximale de 0.0420 % (Figure II-1)

En plus, nous avons établi une équation fondamentale, par l'ajustement des données expérimentales de la chaleur spécifique isochorique C_v de Roder [55] à $\rho = \rho_c$.

Cet ajustement nous a permis de fixer les paramètres calorifiques $\tilde{\mu}_2, \tilde{\mu}_3$ et $\tilde{\mu}_4$ de la partie analytique de C_v . L'interprétation du résultat est faite par l'établissement de la Figure II-2, qui montre une allure type de cette propriété thermodynamique.

Nous avons calculé les amplitudes critiques liées au méthane, les valeurs obtenues concordent avec celles trouvées dans la littérature.

Les résultats obtenus montrent la fiabilité du modèle du crossover.

Bibliographie

- [1] M. Pizzarelli, F. Nasuti, M. Onofri, P. Roncioni, R. Votta, F. Battista, Heat Transfer Modeling for Supercritical Methane Flowing in Rocket Engine Cooling Channels, *App. Therm. Eng.*, 75 (2015) 600-607.
- [2] U. Setzmann, W. Wagner, A New Equation of State and Table of Thermodynamic Properties for Methane Covering the Range from the Melting Line to 625K at Pressure up to 1000MPa, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 20, 6 (1991) 1061-1155.
- [3] H. Gielen, V. Jansoone, O. Verbeke, Application of an Empirical Equation of State to the Critical Region of Methane and Argon, *J. Chem. Phys.*, 59, 11 (1973) 5763-5769.
- [4] G. A. Chapela, J. S. Rowlinson, Accurate Representation of Thermodynamic Properties Near the Critical Point, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 70 (1974) 584-593.
- [5] S. Angus, B. Armstrong, K. M. de Reuck, *Int. Thermodyn. Table of the Fluid State-5*, Methane, Pergamon, New York (1978).
- [6] M. A. Anisimov, A. T. Berestov, I. G. Kostukova, V. B. Nagaev, *Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved. Neft' Gaz*, 43 (1983) 3.
- [7] J. R. Fox, *Fluid Phase. Equilib.*, Method for Construction of Nonclassical Equations of State, 14, (1983) 45-53.
- [8] D. D. Erickson, T. W. Leyland, Application of the Critical-Region Scaling to Pure-Component Equations of State, *Int. J. Thermophys.*, 9, 4 (1986) 911-922.
- [9] D. S. Kurumov, G. A. Olchowy, Thermodynamic Properties of Methane in the Critical Region, J. V. Sengers, *Int. J. Thermophys.*, 9, 1 (1988) 73-84.
- [10] F. W. Belfour, J. V. Sengers, M. R. Moldover, J. M. H. Levelt Sengers, Universality, Revisions of and Corrections to Scaling in Fluids, *Phys. Lett. A*, 65, 3 (1978) 223-786.
- [11] J. V. Sengers, J. M. H. Levelt Sengers, A Universal Representation of the Thermodynamic Properties of Fluids in the Critical Region, *Int. J. Thermophys.*, 5, 2 (1984) 195-208.
- [12] V. Brandani, J. M. Prausnitz, Empirical Corrections to the Van der Waals Partition

- Function for Dense Fluids, *J. Phys. Chem.*, 85, 22 (1981) 3207-3211.
- [13] D. G. Friend, J. F. Ely, H. Inghm, Thermophysical Properties of Methane, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 18, 2 (1989) 583.
- [14] G. X. Jin, S. Tang, J. V. Sengers, Thermodynamic Properties of Methane in the Critical Region, *Int. J. Thermophys.*, 13, 4 (1992) 671-684.
- [15] A. A. Povodyrev, G. X. Jin, S. B. Kiselev, J. V. Senger, Crossover Equation of State for the Thermodynamic Properties of Mixtures of Methane and Ethane in the Critical Region, *Int. J. Thermophys.*, 17, 4 (1996) 909-944.
- [16] I. M. Abdulagatov, A. R. Bazaev, R. K. Gasanov, A. E. Ramazanova, Measurements of the (P, ρ, T) Properties and Virial Coefficients of Pure water, methane, n-hexane, n-octane, benzene and of their Aqueous Mixtures in the Supercritical Region, *J. Chem. Thermodyn.*, 28, 9 (1996) 1037-1057.
- [17] R. Span, W. Wagner, Liquid-Vapor Phase Behavior of the Methane-Nitrogen System, Equations of State for Technical Applications II. Results for Non-Polar Fluids, *Int. J. Thermophys.*, 24, 1 (2003) 41-109.
- [18] S. B. Kiselev, J. F. Ely, Generalized Crossover Description of the Thermodynamic and Transport Properties in Pure Fluids, *Fluid Phase. Equilib.*, 222-223 (2004) 149-159.
- [19] S. B. Kiselev, J. F. Ely, Generalized Crossover Description of the Thermodynamic and Transport Properties in Pure Fluids II. Revision and Modifications, *Fluid Phase. Equilib.*, 252, 1-2 (2007) 57-65.
- [20] R. Kleinrahm, W. Duschek, W. Wagner, (Pressure, Density, Temperature) Measurements in the Critical Region of Methane, *J. Chem. Thermodyn.*, 18, 12 (1986) 1103-1114.
- [21] O. T. Bloomer, J. D. Parent, Liquid-Vapor Phase Behavior of the Methane-Nitrogen System, *Chem. Prog. Symp. Ser.*, 49, 6 (1953) 11-24.
- [22] A. J. Vennix, Ph. D. Thesis, Rice University (1966).
A. J. Vennix, T. W. Leyland, R. Kobayashi, Low Temperature Determination of P, V Properties of Gases and Liquids, *Advanced in Cryogenic Engineering*, 12 (1966) 700.
A. J. Vennix, R. Kobayashi, An Equation of State for Methane in the Gas and Liquid Phases, *A. I. Ch. E. J.*, 15, 6 (1969) 926-931.
- [23] A. F. Grigor, W. A. Steele, Physical Properties of Fluid CH₄ and CD₄: Experimental, *J. Chem. Phys.*, 48, 3 (1968) 1032.

- [24] F. P. Ricci, E. Scafè, , *Phys. Lett. A*, 29, 11 (1969) 650.
- [25] V. Jansoone, H. Gielen, J. de Boelpaep, O. Verbeke, The Pressure-Temperature-Volume Relationship of Methane near the Critical Point, *Physica*, 46, 2 (1970) 213-221.
- [26] R. D. Goodwin, Dielectric Constant and Orthobaric Densities of Methane, Appendix C, Survey of Current Information on LNG and Methane, NBIS, 73-300, U. S. Dept. of Commerce (1973).
- [27] J. D. Olson, The Refractive Index and Lorenz–Lorentz Function of Fluid Methane , *J. Chem. Phys.*, 63, 1 (1975) 474.
- [28] G. Händel, R. Kleinrahm, W. Wagner, Measurements of the (Pressure, Density, Temperature) Relation of Methane in Homogeneous Gas and Liquid Regions in the Temperature Range from 100K to 260K and at Pressures up to 8MPa, *J. Chem. Thermodyn.*, 24, 7 (1992) 685–695.
- [29] B. Le Neindre, Y. Garrabos , Scaled Equations for the Coexistence Curve, the Capillary Constant and the Surface Tension of *n*-Alkanes, *Fluid Phase Equilib.*, 198, 2 (2002) 165–183.
- [30] A. Michels, G. W. Nederbragt, , *Physica*, 3, 7 (1936) 569–577.
- [31] H. W. Schamp Jr., E. A. Mason, A. C. B. Richardson, A. Altman, Compressibility and Intermolecular Forces in Gases: Methane, *Phys. Fluids*, 1, 4 (1958) 329–337.
- [32] D. R. Douslin, H. R. Harrison, R. T. Moore, J. P. McCullough, P V T Relations for Methane, *J. Chem. Eng. Data*, 9 (1964) 358–363.
- [33] A. M. Mamedov, A. R. Mamedov, *Izvestija vysshich uchebnykh zavededij, Neft'i gaz*, 12 (1969) 71–74.
- [34] A. J. Vennix, T. W. Leland, R. Kobayashi, Low-Temperature Volumetric Properties of Methane, *J. Chem. Eng. Data*, 15, 2 (1970) 238–243.
- [35] G. A. Pope, Calculations of Argon, Methane and Ethane Virial Coefficients at Low Reduced Temperature Based on Data Obtained with Isochorically Coupled Burnett Experiments, *Ph.D. Dissertation, Rice University*, (1972).
- [36] D. R. Roe, Thermodynamic Properties of aGses and Gas Mixtures at Low Temperatures and High Pressures, *Ph.D. dissertation, Imperial College London*, (1972).
- [37] R. D. Goodwin, the Thermophysical Properties of Methane from 90 to 500 K at Pressures to 700 bar. *Technical Note 653, Nat. Bur. Stand., Boulder, CO, USA*. (1974).

- [38] N. J. Trappeniers, T. Wassenaar, J. C. Abels, Isotherms and Thermodynamic Properties of Methane at Temperatures Between 0° and 150° C and at Densities up to 570 amagat, *Physica A*, 98, 1-2 (1979) 289–297.
- [39] H. J. Achtermann, F. Klobasa, H. Rogener, *Brennst.-Wärme-Kraft*, 34 (1982) 266–271.
- [40] H. J. Achtermann, F. Klobasa, H. Rogener, Real-Gas Factors of Natural-Gas. 2. Determination of Real-Gas Factors Obtained with a Burnett-Apparatus, *Brennst. Wärme-Kraft*, 34 (1982) 311–314.
- [41] H. J. Achtermann, J. Hong, W. Wagner, A. Pruss, Refractive Index and Density Isotherms for Methane from 273 to 373 K and at Pressures up to 34 MPa, *J. Chem. Eng. Data*, 374, (1992) 414–418.
- [42] J. Møllerup, Measurement of the Volumetric Properties of Methane and Ethane at 310K at Pressure to 70MPa and Propene from 270to 345K at Pressure to 3MPa by the Burnett Method, *J. Chem. Thermodyn.*, 17, 5 (1985) 489–499.
- [43] R. Kleinrahm, W. Duschek, W. Wagner, M. Jaeschke, Measurement and Correlation of the (Pressure, Density, Temperature) Relation of Methane in the Temperature Range from 273.15 K to 323.15 K at Pressures up to 8 MPa, *J. Chem. Thermodyn.*, 20, 1(1988) 621–631.
- [44] H. J. Achtermann, T. K. Bose, H. Rogener, J. M. St-Arnaud, Precise Determination of the Compressibility Factor of Methane, Nitrogen, and their Mixtures from Refractive Index Measurements, *Int. J. Thermophys.* 7, 3 (1986) 709–721.
- [45] M. Jaeschke, A. E. Humphreys, *The GERG databank of high accuracy compressibility factor measurements, GERG Technical Monograph TM4*, (1990).
- [46] N. Pieperbeck, R. Kleinrahm, W. Wagner, M. Jaeschke, Results of (Pressure, Density, Temperature) Measurements on Methane and on Nitrogen in the Temperature Range from 273.15 K to 323.15 K at Pressures up to 12 MPa Using a New Apparatus for Accurate Gas-Density Measurements, *J. Chem. Thermodyn.*, 23, 2 (1991) 175–194.
- [47] P. Malbrunot, J. Vermesse, D. Vidal, T. K. Bose, A. Hourri, J. M. St Arnaud, Determination of Densities and Dielectric Polarisabilities of Methane at 298.5K for Pressures up to 710MPa, *Fluid Phase Equilib.*, 96 (1994) 173–183.
- [48] A. Fenghour, W. A. Wakeham, A. C. Scott, J. T. R. Watson, Amount-of-Substance Density of CH₄ at Temperatures from 322.5 K to 700 K and Pressures up to 35 MPa, *J. Chem. Thermodyn.*, 27, 2 (1995) 213–218.

- [49] H. Hou, J. C. Holste, K. R. Hall, K. N. Marsh, B. E. Gammon, Second and Third Virial Coefficients for Methane + Ethane and Methane + Ethane + Carbon Dioxide at (300 and 320) K, *J. Chem. Eng. Data*, 41, 2 (1996) 344–353.
- [50] I. M. Abdulagatov, A. R. Bazaev, R. K. Gasanov, A. E. Ramazanova, Measurements of the (P , ρ , T) properties and virial coefficients of pure water, methane, n -hexane, n -octane, benzene, and of their aqueous mixtures in the supercritical region, *J. Chem. Thermodynamics*, 28 (1996) 1037-1057.
- [51] J. Klimeck, Weiterentwicklung einer Ein-Senkkörper-Dichtemesse lange und Praezisions messunger der thermischen Zustandsgrößen von Kohlendioxide, Argon, Stickstoff und Methan, *Ph.D. dissertation, Ruhr University, Bochum*, (1997).
- [52] P. Nowak, R. Kleinrahm, W. Wagner, Supplementary measurements of the (p, ρ, T) relation of methane in the homogeneous region at temperatures from 273.15 K to 323.15 K and pressures up to 12 MPa. Personal Communication, Lehrstuhl für Thermodynamik, Ruhr-Universität at Bochum. (1998).
- [53] C. Evers, H. W. Lösch, W. Wagner, An Absolute Viscometer-Densimeter and Measurements of the Viscosity of Nitrogen, Methane, Helium, Neon, Argon, and Krypton over a Wide Range of Density and Temperature, *Int. J. Thermophys.*, 23, 6, (2002) 1411-1439.
- [54] B. A. Younglove, The Specific Heats C_p and C_v of Compressed and Liquified Methane, *J. Res. Natl. Bur. Stand. A*, 78 (1974) 401–410.
- [55] H. M. Roder, Measurements of Specific-Heats, C_p , and C_v , of Dense Gaseous and Liquid Ethane, *J. Res. Natl. Bur. Stand. A*, 80, 5-6 (1976) 739–759.
- [56] P. H. G. van Kasteren, H. Zeldenrust, A Flow Calorimeter for Condensable Gases at Low Temperatures and Pressures. 2. Compilation of Experimental Results and Comparison with Predictions Based on a Modified Redlich-Kwong Equation of State, *Ind. Eng. Chem. Fundamen.*, 18, 4 (1979) 339–345.
- [57] G. Ernst, B. Keil, H. Wirbser, M. Jaeschke, Flow-Calorimetric Results for Massic Heat Capacity C_p and the Joule-Thomson Coefficient of CH_4 , of $(0.85 \text{ CH}_4 + 0.15 \text{ C}_2\text{H}_6)$, and of a Mixture Similar to Natural Gas, *J. Chem. Thermodyn.*, 33, 6 (2001) 601–613.
- [58] A. R. H. Goodwin, Thermophysical properties from the speed of sound, *PhD. thesis, University of London*, (1988).
- [59] P. J. Kortbeek, J. A. Schouten, Measurements of the Compressibility and Sound Velocity in Methane up to 1 GPa, *Int. J. Thermophys.*, 11, 3 (1990) 455–466.
- [60] M. B. Ewing, A. R. H. Goodwin, Speeds of Sound, Perfect-Gas Heat Capacities, and

- Acoustic Virial Coefficients for Methane Determined Using a Spherical Resonator at Temperatures between 255 K and 300 K and Pressures in the Range 171 kPa to 7.1 MPa, *J. Chem. Thermodyn.*, 24, 12 (1992) 1257–1274.
- [61] S. J. Boyes, The Speed of Sound in Gases with Application to Equations of State and Sonic Nozzles, *PhD thesis, University of London*, (1992).
- [62] J. P. M. Trusler, M. Zarari, The Speed of Sound and Derived Thermodynamic Properties of Methane at Temperatures Between 275 K and 375 K and Pressures up to 10 MPa, *J. Chem. Thermodyn.*, 24, 29 (1992) 973–991.
- [63] W. Beckermann, F. Kohler, Messung von Schallgeschwindigkeiten and Arbeitsstoffen der Energietechnik, *Fortschr. -Ber. VDI 19*, VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf, (1993).
- [64] J. P. M. Trusler, M. Zarari, Second and Third Acoustic Virial Coefficients of Methane at Temperatures Between 125 K and 375 K, *J. Chem. Thermodyn.*, 27, 7 (1995) 771–778.
- [65] W. Lemming, Experimentelle Bestimmung Akustischer und Thermischer Virialkoeffizienten von Arbeitsstoffen der Energietechnik, *Fortschr. -Ber. VDI 19*, 1989.
- [66] J. P. M. Trusler, M. F. Costa-Gomes, Final Report to GERG Working Group 1.3, *Imperial College London*, (1996).
- [67] J. Luetmer-Strathmann, S. Tang, J. V. Sengers, A Parametric Model for the Global Thermodynamic Behavior of Fluids in the Critical Region, *J. Chem. Phys.*, 97, 4 (1992) 2705.
- [68] S.B. Kiselev, J.V. Sengers, An Improved Parametric Crossover Model for the Thermodynamic Properties of Fluids in the Critical Region, *Int. J. Thermophys.*, 14, 1 (1993) 1-32;
- [69] D. S. Kurumov, G. A. Olchowy, J. V. Sengers, Thermodynamic Properties of Methane in the Critical Region, *Int. J. Thermophys.*, 9, 1 (1988) 73–84.
- [70] S. B. Kiselev, J. C. Rainwater, M. L. Huber, Binary Mixtures in and Beyond the Critical Region: Thermodynamic Properties, *Fluid Phase Equilib.* 150-151 (1998) 469–478.
- [71] M. R. Moldover, Interfacial Tension of Fluids near the Critical Point and Two -scale-factor Universality, *Phys. Rev. A*, 31, 2 (1984) 1022–1033.

Chapitre III

Application à l'éthane

III. Partiel: Equations d'état et données expérimentales

III.1. Introduction

L'éthane est le deuxième composé du groupe des alcanes de la famille des hydrocarbures de formule générale C_2H_6 , et de masse molaire $M= 32.070$ g/mol; il existe en gaz comprimé ou liquéfié, incolore et inodore, présent dans le gaz naturel et les produits pétroliers. C'est une substance clé pour son importance technologique. L'éthane supercritique est efficace dans les processus utilisant les fluides supercritiques pour la séparation et le fractionnement des mélanges qui contiennent de longues chaînes d'acides gras [1]. Cet hydrocarbure est utilisé aussi comme:

- Un désodorisant pour les graisses crues et les huiles [2].
- Un carburant et combustible.
- Une matière première dans la fabrication de produits organiques synthétique.
- Dans le secteur pharmaceutique et l'industrie chimique [3].
- Une matière première dans l'industrie pétrochimique [4].

❖ Nous présentons un tableau qui englobe quelques propriétés physico-chimiques de l'éthane:

Tableau III-1: Propriétés physico-chimiques de l'éthane

| Propriétés physico-chimique | Valeur |
|-------------------------------------|-----------------------------|
| Température de fusion | 89.85 K |
| Température d'ébullition | 184.55 K |
| Chaleur latente de fusion | 95.08 kJ/kg |
| Chaleur latente de vaporisation | 489.40 kJ/kg |
| Température critique | 305.32 K |
| Pression critique | 4.87 MPa |
| Masse volumique critique | 206.18 kg/m ³ |
| Viscosité (à 273.15 K) | 8.61 10 ⁻⁵ Poise |
| Conductivité thermique (à 273.15 K) | 17.96 Mw/MK |

III.2. Equations d'état de l'éthane

Une équation d'état a été proposée par Teja et Singh pour déterminer les propriétés thermodynamiques de l'éthane ainsi que le propane et le n-butane [5], l'inconvénient de cette équation est qu'elle donne des déviations importantes entre les valeurs expérimentales et celles proposées par le modèle, donc, elle ne peut pas prédire le comportement des propriétés thermodynamiques autour du point critique.

En 1990, Chen et al [6] ont mis au point une équation d'état qui étudie le comportement thermodynamique global de l'éthane et d'autres fluides comme la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone, dans un large intervalle de températures, en appliquant le modèle du crossover.

Sur la base de ce dernier travail [6], Luettmer-Strathmanna [7] a présenté un modèle type crossover en modifiant les paramètres qui dépendent du système, sur les limites critiques, ce modèle linéaire se réduit au modèle de Landau à six termes.

L'équipe de Sengers, comme nous l'avons mentionné précédemment, a déterminé une équation d'état type crossover pour l'éthane, le méthane et leurs mélanges [8, 9]. Une équation paramétrique a été proposée par Span et Wagner pour comprendre le comportement thermodynamique de l'éthane et d'autres fluides purs [10]. Une équation cubique généralisée a été développée par Kiselev et Ely [11, 12] pour reproduire les propriétés thermodynamiques pour les fluides purs.

Au début des années quatre vingt-dix, Abbaci [13] a amélioré l'équation d'état de l'éthane proposé par Chen et al. [6], pour une meilleure prédiction des propriétés thermodynamiques de la substance.

Enfin, en 2013, Estela-Urbe [14] a proposé une équation d'état paramétrique basée sur le modèle de l'énergie libre de Helmholtz afin de prédire les propriétés thermodynamiques des fluides non- polaires et leurs mélanges.

III.3. Données expérimentales de l'éthane

III.3.1. Paramètres critiques

Plusieurs valeurs de la pression, la masse volumique et la température critiques P_c , ρ_c et T_c sont proposées dans la littérature. Beattie [15] a été le premier à fixer les paramètres critiques du l'éthane, suivi de Lu [16], les valeurs attribuées à la température critique et

la pression critique sont proches, tandis que nous distinguons une différence de 6.69 Kg/m³ des deux valeurs de la masse volumique.

Au début des années soixante dix, Khazanova et Sominskaya [17] ont déterminé les paramètres critiques de la substance. Douslin et Harrison [18] ont proposé des valeurs proches à celles proposées par Miniovich et Sorina [19].

A la fin de cette décennie, Teja et Singh ont fixé ces paramètres avec une différence importante de la masse volumique critique par rapport à des valeurs citées auparavant [5].

Après un certain temps, vient la contribution de Smith et Ferer [20] avec des valeurs critiques cohérentes avec celles citées ci-dessus. Funke et ses collaborateurs [21] venaient d'enrichir les données liées au méthane évaluant ces paramètres critiques.

Dans la littérature, Il existe d'autres valeurs de ces paramètres, elles sont représentées dans le tableau suivant:

Tableau III-2: Paramètres critiques de l'éthane

| T_c (K) | P_c (MPa) | ρ_c (Kg / m ³) | Auteurs | Références |
|-----------|-------------|---------------------------------|-------------------------|------------|
| 305.410 | 4.8722 | 207.93 | Beattie et al. | [15] |
| 305.250 | 4.8722 | 201.24 | Lu et al. | [16] |
| 305.340 | 4.8722 | 207.49 | Khazanova et Sominskaya | [17] |
| 305.330 | 4.8718 | 206.60 | Douslin et Harrison | [18] |
| 305.350 | 4.8722 | 207.21 | Miniovich et Sorina | [19] |
| 305.430 | 4.8840 | 203.00 | Teja et Singh | [5] |
| 305.270 | 4.8722 | 207.25 | Smith et Ferer | [20] |
| 305.322 | 4.8722 | 206.18 | Funke et al | [21] |
| 305.322 | 4.8720 | 206.58 | Le Neindre et Garrabos | [22] |
| 305.330 | 4.8700 | 205.45 | Broseta | [23] |
| 305.290 | 4.8722 | 207.25 | Yeo et al. | [24] |

III.3.2. Données expérimentales (P , ρ , T)

Vu l'importance de l'éthane dans l'industrie chimique et pétrochimique [1, 3], plusieurs chercheurs sont intéressés à cette substance. D'après la littérature, une vaste banque de données des propriétés thermodynamiques de l'éthane a été collectée telle que : P , ρ , T et C_v , en dessous, au dessus et près du point critique.

Au début des années cinquante du siècle dernier, l'équipe de Michels a été parmi les premières à s'intéresser aux propriétés thermodynamiques de l'éthane, elle a effectué 101 mesures expérimentales de la masse volumique au voisinage de la région critique [25], dans un intervalle de température de $273\text{K} \leq T \leq 423\text{K}$ et de pression $1.6\text{MPa} \leq P \leq 21.8\text{MPa}$. De même, Douslin et Harrison [18] ont mesuré la masse volumique de la substance dans un intervalle de température de $248\text{K} \leq T \leq 623\text{K}$ et de pression $1.2\text{MPa} \leq P \leq 40.0\text{MPa}$. En outre, 256 mesures ont été effectuées par Pal et ses collaborateurs [26] dans un intervalle de température de $157\text{K} \leq T \leq 343\text{K}$ et de pression $0.8\text{MPa} \leq P \leq 72.6\text{MPa}$, suivi de Straty et Tsumura [27] ($152\text{K} \leq T \leq 320\text{K}$ et $1.2\text{MPa} \leq P \leq 36.5\text{MPa}$).

Au dessus de la température critique, Mansoorian [28] a réalisé une série de 88 mesures de la masse volumique dans un intervalle de température de $323\text{K} \leq T \leq 473\text{K}$ et de pression $0.1\text{MPa} \leq P \leq 5.5\text{MPa}$.

Dans les années quatre-vingt dix, toujours dans la région singulière, fut le tour de Jaeschke et Humphreys [29], d'effectuer des mesures (342 données expérimentales), suivi de Hou et ses assistants [30], Estrada-Alexanders et Trusler [31] et Lau [32], des mesures dans un intervalle de température ($220\text{K} \leq T \leq 450\text{K}$) et de pression ($1.1\text{MPa} \leq P \leq 34.3\text{MPa}$).

En 2002, Funke en collaboration avec Kleinrahm et Wagner [21] a mesuré une série de 348 points expérimentaux de l'éthane dans un intervalle de température $180\text{K} \leq T \leq 340\text{K}$ et $2.0\text{MPa} \leq P \leq 12.0\text{MPa}$. Dans un large intervalle de température et de pression, Claus et al [33] ont réalisé 168 mesures de masses volumiques de la substance ($240\text{K} \leq T \leq 520\text{K} - 8.0\text{MPa} \leq P \leq 30.0\text{MPa}$).

Les données expérimentales (P, ρ, T) de l'éthane sont présentées dans le tableau suivant:

Tableau III-3: Données expérimentales (P, ρ, T) de l'éthane

| Auteurs | Références | Nombres de données expérimentales | Intervalle de température (K) | Intervalle de pression (MPa) |
|---------------------|------------|-----------------------------------|-------------------------------|------------------------------|
| Michels et al. | [25] | 101 | 273–423 | 1.6–21.8 |
| Douslin et Harrison | [18] | 451 | 248–623 | 1.2–40.0 |
| Pal et al. | [26] | 256 | 157–343 | 0.8–72.6 |
| Straty et Tsumura | [27] | 386 | 152–320 | 1.2–36.5 |
| Mansoorian et al. | [28] | 88 | 323–473 | 0.1–5.5 |

| | | | | |
|-----------------------|------|-----|---------|----------|
| Jaeschke et Humphreys | [29] | 342 | 260–360 | 0.2–26.3 |
| Hou et al. | [30] | 44 | 300–320 | 0.1–6.6 |

Suite du **Tableau III-3**: Données expérimentales (P , ρ , T) de l'éthane

| Auteurs | Références | Nombres de données expérimentales | Intervalle de température (K) | Intervalle de pression (MPa) |
|-------------------------------|------------|-----------------------------------|-------------------------------|------------------------------|
| Estrada-Alexanders et Trusler | [31] | 390 | 220–450 | 0.01–10.2 |
| Lau et al. | [32] | 46 | 240–350 | 1.1–34.3 |
| Funke et al. | [21] | 348 | 180–340 | 2.0–12.0 |
| Claus et al. | [33] | 168 | 240–520 | 8.0–30.0 |

III.3.3. Données expérimentales de la chaleur spécifique isochorique C_v

Afin de comprendre le comportement des propriétés thermodynamiques des substances et des matériaux, Shmakov [34] a réalisé plusieurs mesures de la chaleur spécifique à volume constant C_v , parmi ces composés, nous citons l'éthane.

En 1976, Roder [35] a exploré cette substance en mesurant la chaleur spécifique isochorique de l'éthane pour différentes masses volumiques autour du point critique, sur la plage de température ($250\text{K} \leq T \leq 391\text{K}$) et de masse volumique entre ($51\text{Kg/m}^3 \leq \rho \leq 480\text{Kg/m}^3$).

Après ces travaux, vient le tour de Abdulagatov [36], qui a réalisé une série de 128 mesures de C_v pour la masse volumique critique ($\rho = 206.18 \text{ Kg/m}^3$) autour du point singulier.

Enfin, Estrada-Alexanders et Trusler [31] ont effectué des mesures de C_v liées à l'éthane sur un assez large intervalle de températures ($220\text{K} \leq T \leq 450\text{K}$), mais à des masses volumiques inférieures à celle critique. Les données expérimentales de la chaleur spécifique isochorique C_v de l'éthane sont présentées dans le tableau suivant:

Tableau III-4: Données expérimentales de la chaleur spécifique isochorique C_v de l'éthane

| Auteurs | Références | Nombres de données expérimentales | Intervalle de température (K) | Intervalle de masse volumique (Kg/m^3) |
|-------------|------------|-----------------------------------|-------------------------------|---|
| Shmakov | [34] | 120 | 295-315 | 206.18 |
| Roder | [35] | 114 | 250–329 | 51-480 |
| Abdulagatov | [36] | 128 | 291-375 | 206.18 |

| | | | | |
|-------------------------------|------|-----|---------|------------|
| et al. | | | | |
| Estrada-Alexanders et Trusler | [31] | 390 | 220–450 | 0.32–105.6 |

III.3.4. Données expérimentales de la chaleur spécifique isobarique C_p

D'après la littérature, Bier [37] été le premier a mesuré la chaleur spécifique isobarique C_p de l'éthane dans la région singulière et en particulier au dessus de la température critique, suivi de Van Kasteren et Zeldenrust en dessous de la température critique ($150\text{K} \leq T \leq 250\text{K}$) [38].

Ensuite, Miyazaki et al [39] ont réalisé 81 mesures de la chaleur spécifique isobarique de la substance autour du point critique dans un intervalle de température et de pression ($298.5\text{K} \leq T \leq 323.5\text{K} - 0.02\text{MPa} \leq P \leq 10\text{MPa}$).

Quelques années plus tard, au voisinage et au dessus du point critique; Ernst et Hochberg [40] ont effectué des mesures de la chaleur spécifique isobarique de l'éthane dans un intervalle de température, considéré plus large par rapport aux autres séries données par les chercheurs précédents mais à des pressions élevées ($220\text{K} \leq T \leq 323.5\text{K} - 3.23\text{MPa} \leq P \leq 9.25$)

Les données expérimentales de la chaleur spécifique isobarique C_p de l'éthane sont représentées dans le tableau suivant :

Tableau III-5: Données expérimentales de la chaleur spécifique isobarique C_p de l'éthane

| Auteurs | Références | Nombres de données expérimentales | Intervalle de température (K) | Intervalle de pression (MPa) |
|-------------------------------|------------|-----------------------------------|-------------------------------|------------------------------|
| Bier et al. | [37] | 94 | 283–473 | 0.1–10.0 |
| Van Kasteren et Zeldenrust | [38] | 58 | 150–250 | 3.2–5.1 |
| Miyazaki et al. | [39] | 81 | 298.25–323.15 | 3.23–9.25 |
| Ernst et Hochberg | [40] | 54 | 303–393 | 0.3–52 |
| Estrada-Alexanders et Trusler | [31] | 390 | 220–450 | 0.02–10 |

III.3.5. Données expérimentales de la vitesse du son C_s

Tsumura et Sraty [41] ont été les premiers à effectuer des mesures de la vitesse du son C_s dans l'éthane, suivi de Lemming et Boyes [42, 43] avec une série de 186 point de mesures réalisées à des pressions inférieures à la pression critique ($P_c = 4.87\text{MPa}$).

Par la suite, les travaux de Trusler et Estrada-Alexanders [44, 31], qui ont mesuré la vitesse du son dans la substance au voisinage du point critique pour une pression ($0.01\text{MPa} \leq P \leq 20\text{MPa}$). Les données expérimentales de la vitesse du son C_s dans l'éthane sont représentées dans le tableau suivant:

Tableau III-6: Données expérimentales de la vitesse du son C_s dans l'éthane

| Auteurs | Références | Nombres de données expérimentales | Intervalle de Température (K) | Intervalle de Pression (MPa) |
|-------------------------------|-------------------|--|--------------------------------------|-------------------------------------|
| Tsumura et Sraty | [41] | 135 | 160–323 | 3.6–37.0 |
| Lemming | [42] | 186 | 223–351 | 0.2–0.6 |
| Boyes | [43] | 71 | 210–360 | 0.02–1.0 |
| Trusler et CostaGomes | [44] | 52 | 250–350 | 0.02–20 |
| Estrada-Alexanders et Trusler | [31] | 187 | 220–450 | 0.01–10 |

III. Partie 2: Résultats et discussion

III.1. Application à l'éthane

Pour déterminer une équation d'état et par la suite, une équation fondamentale de l'éthane par l'application du modèle du crossover, nous avons besoin des paramètres critiques de la substance, la température critique T_c , la pression critique P_c et la masse volumique critique. Les valeurs critiques utilisées dans ce présent travail sont celles fixées par Douslin et Harison [18].

Pour aboutir à une équation d'état fiable, nous avons déterminé un système de paramètres qui dépend de l'éthane, ce système se compose de paramètres cités précédemment dans le chapitre II (partie résultats et discussion). Les paramètres sont obtenus par l'ajustement des données expérimentales (P, ρ, T) élaborées par Douslin et Harison [18]. Nous avons comparé notre résultat par l'application du système de paramètre aux données expérimentales (P, ρ, T) mesurées par Funke et al ainsi que celle de Claus et al [21, 33].

Le choix s'est porté sur les données rapportées par Douslin et Harison, et Funke et al [18, 21], car ces mesures couvrent la région critique. Notre modèle reproduit bien ces valeurs des données expérimentales. Il est à noter que les paramètres critiques des deux auteurs sont très proches. Une comparaison des données expérimentales (P, ρ, T) de Claus et al [33] avec le modèle du crossover dans la région supercritique est aussi faite.

Les incertitudes attribuées aux valeurs expérimentales de la pression, de la masse volumique et de la température sont comme suite: $\sigma_p = 0.007$ MPa, $\sigma_\rho = 0.015$ Kg/m³, $\sigma_T = 0.0015$ K [21]. Nous avons pris en considération les incertitudes expérimentales utilisées par Funke et al puisqu'elles sont relativement récentes par rapport à celles de Douslin et Harison [18]. En outre, nous les estimons plus précises vue la performance de l'appareillage utilisé pour les prises de mesures. Toutes les données expérimentales sont présentées sous forme d'isotherme.

Les paramètres calorifiques $\tilde{\mu}_j$ sont déterminés à partir de l'ajustement des données expérimentales de la chaleur spécifique isochorique C_v de Abdulagatov [36] à $\rho = \rho_c$.

et les données expérimentales de la chaleur spécifique C_p au long de différents isobares rapportés par Miyazaki [39]. Nous avons réalisé une comparaison avec une autre série des données expérimentales de la chaleur spécifique C_p de Bier [37].

III.2. Résultats et discussion

III.2.1. Comparaison avec des données expérimentales (P , ρ , T)

La comparaison des déviations des pressions expérimentales (P , ρ , T) rapporté par Douslin et Harison [18] avec celles calculées par le modèle du crossover, sont présentées sur la Figure (III-1).

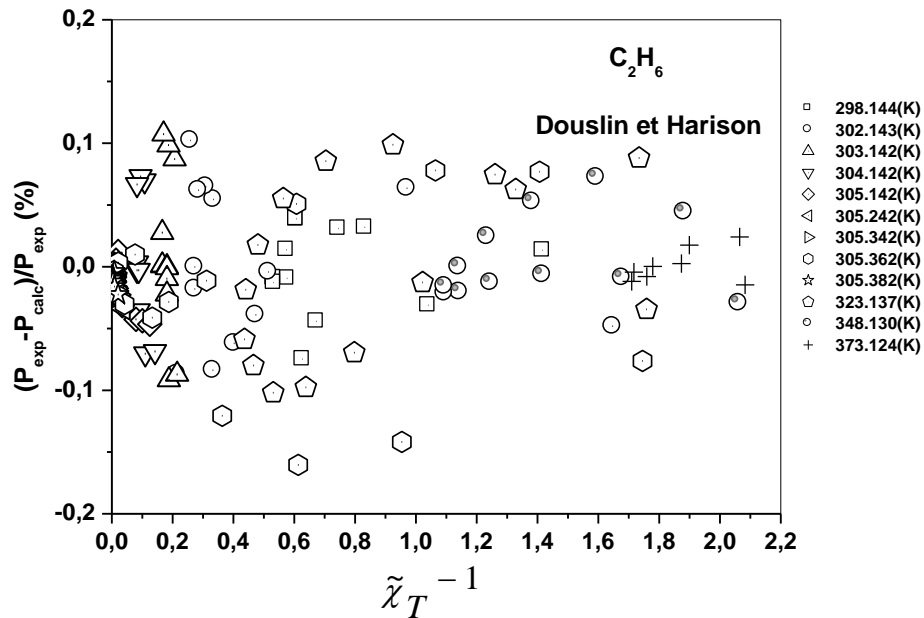


Figure III-1: Déviation relative des valeurs expérimentales de pression obtenues par Douslin et Harrison [18] et celles calculées à partir du modèle du crossover. Les déviations sont rapportées en fonction de l'inverse de la susceptibilité.

Nous présentons ainsi, le domaine de validité de l'équation proposée par notre modèle:

Dans un intervalle de l'inverse de la susceptibilité:

$$\tilde{\chi}_T^{-1} \leq 2.2 \quad (\text{III}, 1)$$

Avec une plage de température définie par:

$$298\text{K} \leq T \leq 380\text{K} \quad (\text{III}, 2)$$

A une plage de masse volumique définie par:

$$70 \text{ Kg/m}^3 \leq \rho \leq 300 \text{ Kg/m}^3 \quad (\text{III, 3})$$

L'ajustement des données de Douslin et Harison [18] par le modèle, nous permet l'obtention de La déviation $\Delta P = (P_{\text{exp}} - P_{\text{cal}}) / P_{\text{exp}}$ en %, avec une moyenne (AAD) $\Delta P = 0.0065 \%$, et un maximum de 0.16 %. Les déviations sont étalées dans un intervalle de $0 \leq \tilde{\chi}_T^{-1} \leq 2.2$ et sont représentées sur la Figure (III-1).

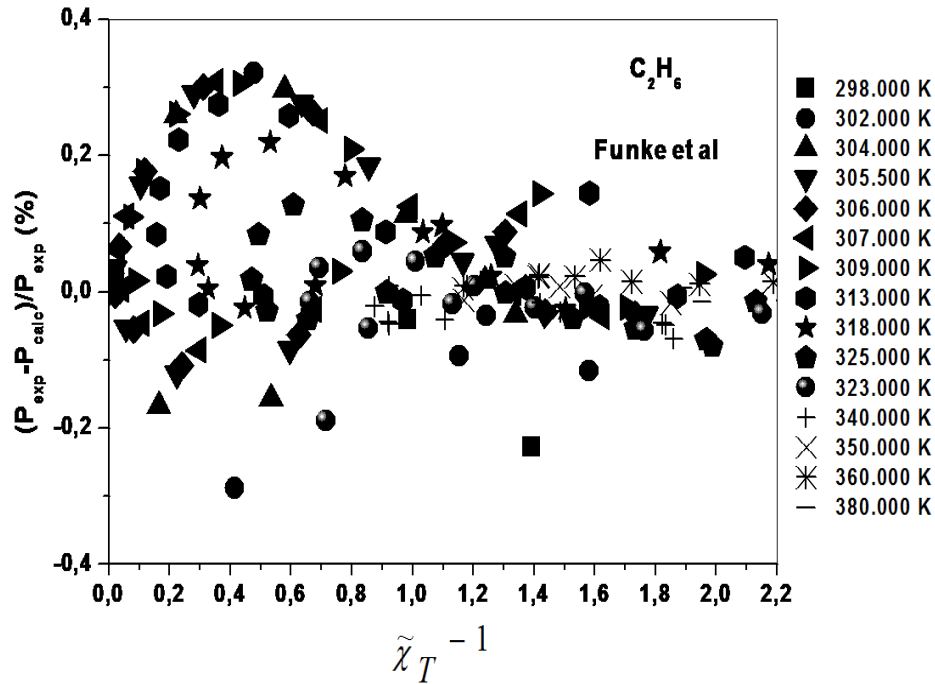


Figure III-2: Déviation relative des valeurs expérimentales de pression obtenues par Funke et al [21] et celles calculées à partir du modèle du crossover. Les déviations sont rapportées en fonction de l'inverse de la susceptibilité.

Nous confirmons les résultats trouvés ci-dessus par une comparaison avec les données expérimentales (P, ρ, T) rapportées par Funke et al et Claus et al [21, 33]. La combinaison des paramètres dépendants du système déterminés appliquée sur les données expérimentales de Funke et al, qui donne des déviations des pressions expérimentales proches à celle calculées par le modèle du crossover dont une moyenne de déviation (AAD) de $\Delta P = 0.11 \%$ et un maximum de 0.32 %. Les déviations sont étalées dans un intervalle de $0 \leq \tilde{\chi}_T^{-1} \leq 2.2$ et sont représentées sur la Figure (III-2).

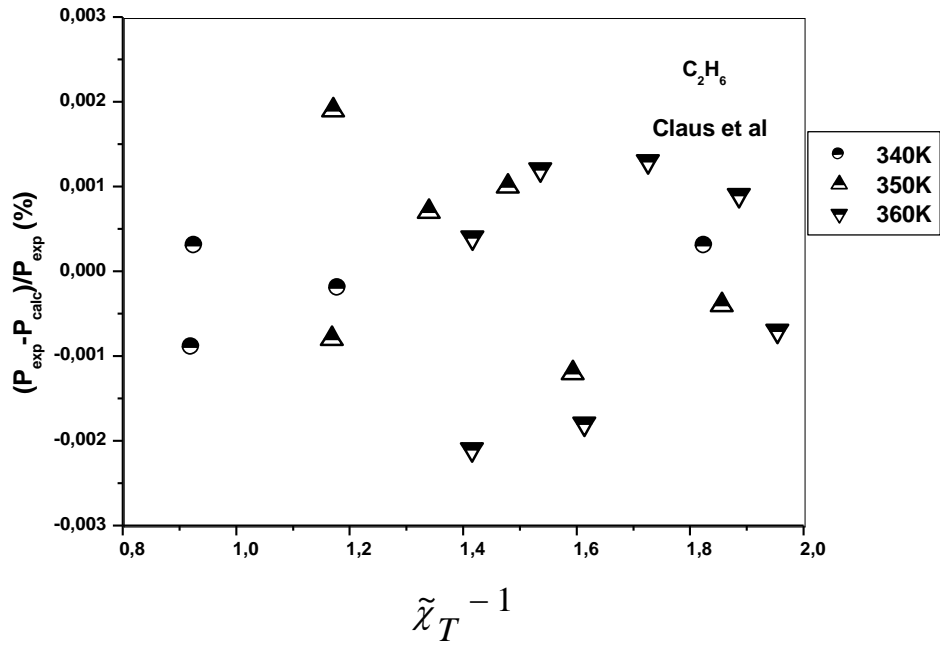


Figure III-3: Déviation relative des valeurs expérimentales de pression obtenues par Claus et al [33] et celles calculées à partir du modèle du crossover. Les déviations sont rapportées en fonction de l'inverse de la susceptibilité.

Concernant les données expérimentales de Claus [32], sur les 168 mesures, seuls 17 points ont été comparés avec le modèle, vu que les autres points expérimentaux sont en dehors de l'intervalle de validité en termes de masses volumiques ($70 \text{ Kg/m}^3 \leq \rho \leq 300 \text{ Kg/m}^3$), ce qui prouve que notre équation est aussi valable dans la région classique loin du point critique. La comparaison des données de pression expérimentale de Claus et son équipe [32] avec celles calculées par le modèle du crossover a abouti à une moyenne de déviation (AAD) de $\Delta P = 5.88 \times 10^{-6} \%$ et un maximum de 0.0021%. Les déviations sont étalées dans un intervalle de température de $340 \text{ K} \leq T \leq 360 \text{ K}$ et un intervalle de l'inverse de la susceptibilité de $0.8 \leq \tilde{\chi}_T^{-1} \leq 2.0$ et sont représentées sur la Figure (III-3).

D'après ces déviations, le résultat obtenu est très acceptable. Notre équation est validée pour le domaine de température et de masses volumiques considérés.

Ce résultat confirme la fiabilité de notre modèle. Il est à noter que cette concordance a été réalisée sans ajustement des paramètres pour les données de Funke et al et de Claus et al [21, 33], autrement dit, elle a été établie à partir d'une prédiction par le modèle.

III.2.2 Comparaison des propriétés calorifiques

III.2.2.1 Données expérimentales de la chaleur spécifique isochorique C_v

Afin de fixer les paramètres calorifiques $\tilde{\mu}_2$, $\tilde{\mu}_3$ et $\tilde{\mu}_4$ de la partie analytique qui sont tabulés dans le Tableau (III-7), nous avons procédé à un ajustement des données de la chaleur spécifique isochorique C_v Abdulagatov [36] à la masse volumique critique $\rho_c = 206.18 \text{ Kg/m}^3$.

La comparaison des valeurs calculées par notre équation avec les données expérimentales de C_v de Abdulagatov [36] sont présentées sur la Figure (III-4) qui montre l'allure de la chaleur spécifique isochorique C_v en fonction de la température.

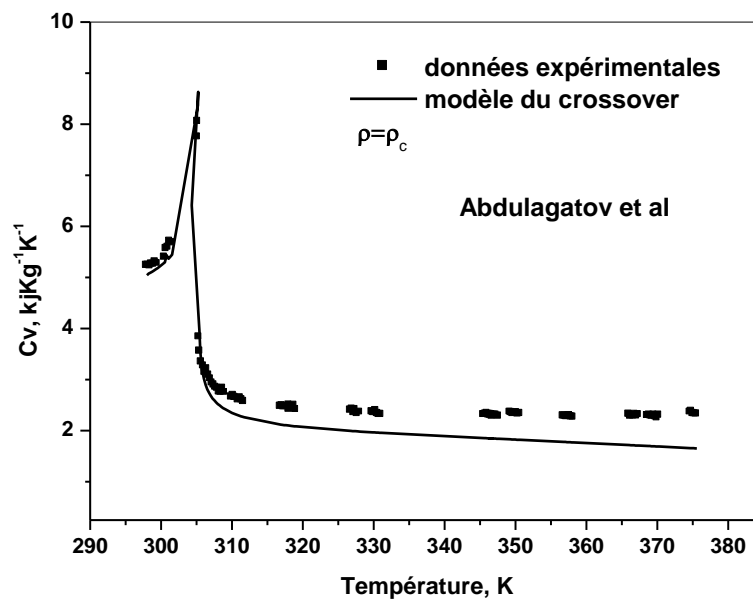


Figure III-4: Chaleur spécifique isochorique dans la région critique de l'éthane. Les symboles représentent les données expérimentales de Abdulagatov et al [36] pour la masse volumique critique. La courbe représente les valeurs calculées à partir du modèle.

Nous observons une continuité du graphe, le modèle a pu attribuer des valeurs de C_v autour d'un point fixe; les points expérimentaux sont indiqués par des symboles (des carrés) et les valeurs calculées par l'équation de crossover sont représentées par une courbe. L'allure de la courbe présente une bonne concordance des deux valeurs d'un pic maximum commun au point critique.

III.2.2.2. Données expérimentales de la chaleur spécifique isobarique C_p

Dans le but de démontrer la fiabilité de l'équation fondamentale proposée par notre modèle, nous avons calculé les chaleurs spécifiques isobariques à pression constante C_p à partir des données expérimentales de Miyazaki et Bier [39, 37]. En utilisant les paramètres dépendant du système fixés par notre modèle et affiché dans le Tableau (III-7) comme indiqué ci-après. Les résultats de notre comparaison sont rapportés sur les Figures (III-5) et (III-6) qui représentent les chaleurs spécifiques isobariques à pression constante C_p en fonction de la masse volumique.

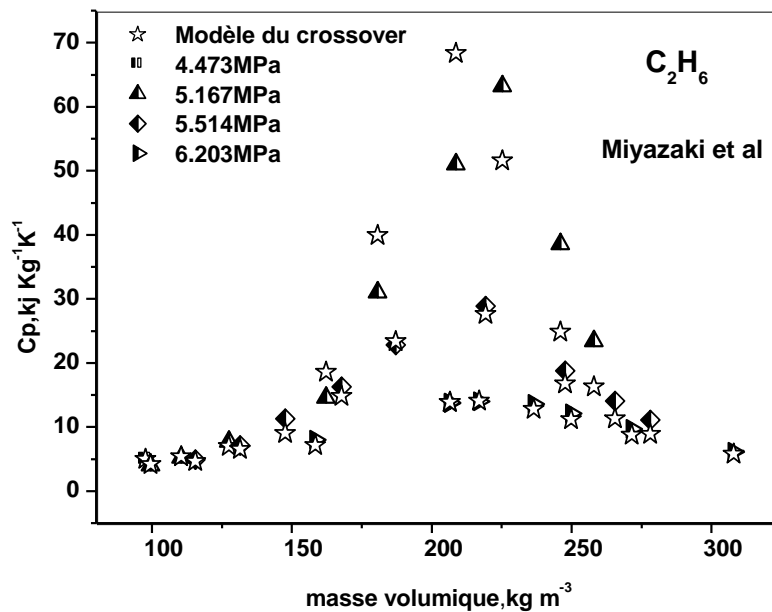


Figure III-5: Comparaison du comportement de la Chaleur spécifique isobarique rapportée par Miyazaki et al [39] en fonction des masses volumiques avec celles calculées à partir du modèle du crossover. Les symboles représentent les valeurs expérimentales et les étoiles représentent celles calculées.

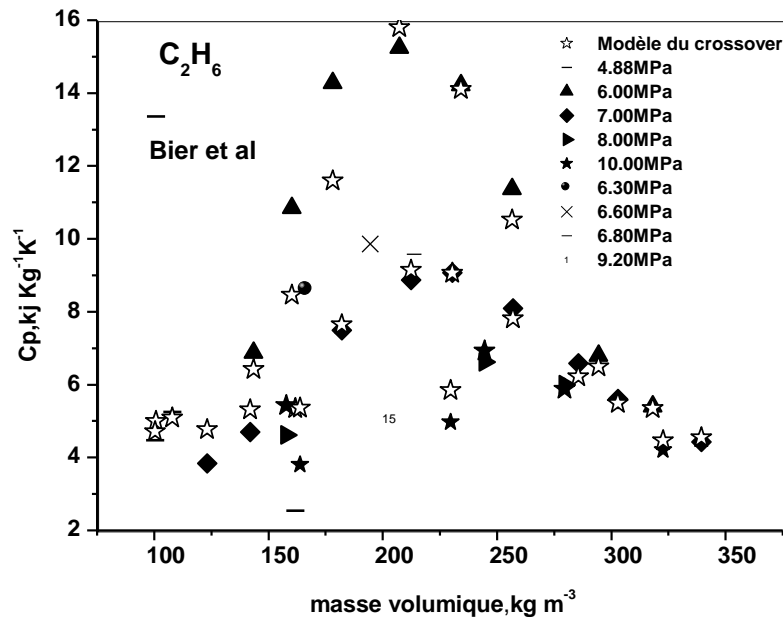


Figure III-6: Comparaison du comportement de la Chaleur spécifique isobarique rapportée par Bier et al [37] en fonction de la masse volumique avec celles calculées à partir du modèle du crossover. Les symboles représentent les valeurs expérimentales et les étoiles représentent celles calculées.

Les deux figures donnent une comparaison entre les C_p expérimentales de Miyazaki et Bier [39, 37] indiquées par des symboles pleins et celles calculées par le modèle du crossover par des étoiles. Nous constatons que les graphes de différents isobares de la Figure (III-6) sont sous forme de cloches et que le maximum des chaleurs spécifiques isobariques C_p concorde avec la masse volumique critique [37]. Tandis que sur la Figure (III-5) nous remarquons un décalage; ce comportement anormal est dû à l'existence d'une anomalie entre les paramètres critiques (T_c, ρ_c, P_c) attribués aux données mesurées [39] et aux paramètres critique adoptés dans la formulation de l'équation d'état.

- ❖ Nous présentons le Tableau (III-7), qui englobe les paramètres dépendant du système de l'éthane déterminés par le modèle du crossover.

Tableau III-7: Paramètres dépendants du système lié à l'éthane

| | |
|---|--|
| Paramètres critiques | $T_c = 305.322 \text{ K}$ $\rho_c = 206.18 \text{ Kg/m}^3$ $P_c = 4.8722 \text{ MPa}$ |
| Paramètres d'échelles | $c = -0.0290$ $c_t = 1.5382$ $c_\rho = 2.4950$ |
| Paramètres du crossover | $\bar{u} = 0.3694$ $\Lambda = 1.4560$ |
| Paramètres classiques | $a_{05} = -0.904$ $a_{06} = 2.376$ $a_{14} = 0.775$ $a_{22} = 1.485$ |
| Paramètres de pression analytiques | $\tilde{A}_0 = -1$ $\tilde{A}_1 = -5.4348$ $\tilde{A}_2 = 2.0657$ $\tilde{A}_3 = -1.8702$ $\tilde{A}_4 = 7.4767$ $d_1 = -0.0961$ |
| Paramètres calorifiques | $\tilde{\mu}_2 = -14.5187$ $\tilde{\mu}_3 = -10.0155$ $\tilde{\mu}_4 = -90.5415$ |

III.3. Amplitudes et rapports entre amplitudes

Les valeurs des amplitudes critiques proposées par le modèle du crossover pour l'éthane sont : $A^+ = 2.42$, $\Gamma^+ = 0.005$, $B = 1.50$, $\xi_0 = 0.182 \text{ nm}$. Ces valeurs sont respectivement proches de celles de 2.70 déduite par Chen et al [6] de la mesure directe des données expérimentales de C_v de Abdulagatov [36]. 0.004, valeur calculée à partir de la mesure directe des données expérimentales de (P, ρ, T) de Douslin et Harison [18]. 1.37, de la mesure directe des données expérimentales de la chaleur isochorique de Shmakov [34]. La valeur de 0.181 nm est calculée par Abdulagatov et al [36].

Les valeurs des amplitudes critiques A^+ , Γ^+ , B , D et ξ_0 de l'éthane sont représentés dans le Tableau (III-8) avec celles publiées ou déduites à partir d'autres travaux dans la littérature [21, 33]. Les expressions des amplitudes critiques et leurs rapports sont présentées au chapitre I.

Tableau III-8: Amplitudes critiques de l'éthane

| A^+ | Γ^+ | B | D | $A^+\Gamma^+ / B^2$ | $\Gamma^+ DB^{\delta-1}$ | ξ_0 (nm) |
|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|---------------------|--------------------------|--------------------|
| 2.420 ^a | 0.005 ^a | 1.500 ^a | 6.740 ^a | 0.080 ^a | 1.660 ^a | 0.182 ^a |
| 2.700 ^b | 0.004 ^b | 1.370 ^b | 6.820 ^b | 0.093 ^b | 1.690 ^b | 0.181 ^b |
| | | 1.660 ^c | | | | |
| 2.220 ^d | | 1.570 ^d | | | | 0.180 ^d |

^a : Ce présent travail, ^b : Chen et al. [6], ^c : Moldover [45], ^d : Kiselev et al. [46].

III.4. Conclusion

Par l'application du modèle du crossover, nous avons pu établir une équation d'état fondamentale, qui décrit le comportement des propriétés thermodynamiques de l'éthane. Une équation valable dans un intervalle de température et de masse volumique considéré [relations (III. 1), (III. 2) et (III. 3)].

Nous avons déterminé l'équation après l'ajustement des données expérimentales (P, ρ, T) élaborées par Douslin et Harison [18], et celles de la chaleur spécifique isochorique C_v de Abdulagatov et al [36] à $\rho = \rho_c$, afin de fixer la combinaison des paramètres du système dépendant de l'éthane (voir Tableau III-7).

Le modèle a bien reproduit les valeurs des pressions expérimentales [18] en donnant des déviations minimales exprimées en pourcentage $\Delta P = (P_{\text{exp}} - P_{\text{cal}}) / P_{\text{exp}}$ %, avec une moyenne $\Delta P = 0.0065$ % et une déviation maximale de 0.16 % (Figure II-1)

Nous avons fait une comparaison avec les données expérimentales (P, ρ, T) rapportées par Funke et al et Claus et al [21, 33]. Pour Funke et al [21], nous avons obtenus une moyenne de déviation $\Delta P = 0.11$ % et une maximale de 0.32 % (Figure II-2). L'ajustement des données expérimentales de Claus et al [21, 33] confirme le résultat, nous avons abouti à une moyenne de déviation (AAD) de $\Delta P = 5.88 \times 10^{-6}$ % et un maximum de 0.0021%. Les déviations sont étalées dans un intervalle de température de $340 \text{ K} \leq T \leq 360 \text{ K}$ (Figure II-3), un intervalle inclus dans l'intervalle de température considéré, dont l'équation déterminée est valable ($298 \text{ K} \leq T \leq 380 \text{ K}$).

L'ajustement des données expérimentales de la chaleur spécifique isochorique C_v de Abdulagatov [36] à $\rho = \rho_c$, nous a permis d'attribuer des valeurs aux paramètres calorifiques, le résultat fournit une figure qui montre une concordance des points expérimentaux avec ceux calculés par le modèle du crossover (Figure II-4).

Nous avons fait une comparaison avec les données expérimentales de la chaleur spécifique isobarique C_p de l'éthane. Nous avons exploité les mesures de Miyazaki et Bier [39, 37]. Notre modèle reproduit bien les mesures faites par Bier [37] nous obtenons une figure qui a l'allure type de cette propriété (Figure III-6). Concernant les mesures de Miyazaki [39], nous pouvons dire que le modèle a reproduit ces valeurs expérimentales avec un décalage (Figure III-5), cela est dû à une différence entre les paramètres critiques (T_c, ρ_c, P_c) attribués aux données mesurées [39] et aux paramètres critique adoptés dans la formulation de l'équation d'état.

Nous avons obtenu des valeurs pour les amplitudes critiques qui concordent avec ceux trouvées dans la littérature.

Les résultats obtenus montrent la fiabilité du modèle du crossover.

Bibliographie

- [1] C. E. Schwarz, K. G. Chobanov, Phase Equilibria of Linear Saturated High Molecular Mass Acids In Supercritical Ethane, *J. Superc. Flui.*, 87 (2014) 40–49 .
- [2] H. Coenen, E. Kriegel, *Offenlegungsschr*, 28, 43, 920 (1980).
- [3] S. R Clough, (2005) Elsevier Inc.
- [4] V. M. Andrianov, P. F. Sukhomlinov, Potential Scales of Ethane Consumption as Raw Material for Petrochemicals, *Economics*, 7, 4 (1971) 271-274.
- [5] A. S. Teja, A. Singh, Equation of State for Ethane, Propane and n-Butane, *Cryogenics*, 17, 11 (1977) 591-596.
- [6] Z. Y. Chen, A. Abbaci, S. Tang, J. V. Sengers, Global Thermodynamic Behavior of Fluids in the Critical Region, *Phys. Rev. A*, 42, 8 (1990) 4470–4484.
- [7] J. Luettmmer-Strathmanna, S. Tang, J. V. Sengers, A Parametric Crossover Model for Fluids in the Critical Region, *Fluid Phase Equilib.*, 15 (1992) 39-52.
- [8] S. B. Kiselev, J. V. Senger, An Improved Parametric Crossover Model for the Thermodynamic Properties of Fluids in the Critical Region, *Int. J. Thermophys.*, 14, 1 (1993) 1-32.
- [9] A. A. Povodyrev, G. X. Jin, S. B. Kiselev, J. V. Senger, Crossover Equation of State for the Thermodynamic Properties of Mixtures of Methane and Ethane in the Critical Region, *Int. J. Thermophys.*, 17, 4 (1996) 909-944.
- [10] R. Span, W. Wagner, Equations of State for Technical Applications II. Results for Non-polar Fluids, *Int. J. Thermophys.* 24, 1 (2003) 41–109.
- [11] S. B. Kiselev, J. F. Ely, Generalized Crossover Description of the Thermodynamic and Transport Properties in Pure Fluids, *Fluid Phase. Equilib.*, 222-223 (2004) 149–159.
- [12] S. B. Kiselev, J. F. Ely, Generalized Crossover Description of the Thermodynamic and Transport Properties in Pure Fluids II. Revision and Modifications, *Fluid Phase. Equilib.*, 252, 1 (2007) 57–65.
- [13] A. Abbaci, Thermodynamic Properties of Ethane in the Critical Region, *J. Mol. Liq.*, 118, 1 (2005) 31-36.
- [14] J. F. Estela-Uribe, An Improved Helmholtz Energy Model for Non-Polar Fluids and their Mixtures. Part 1: Application to Non-Polar Pure Fluids, *Fluid Phase Equilib.*, 350 (2013) 1–12.
- [15] J. A. Beattie, G- J. Su, G. L. Simard, The Compressibility of Gaseous Ethane in the High Density Region, *J. Am. Chem. Soc.*, 61, 4 (1939) 926–927.

- [16] H. Lu, D. M. Newitt, M. Ruhemann, Two-Phase Equilibrium in Binary and Ternary Systems. IV. The System Ethane-Propylene, *Proc. R. Soc. London A*, 178, 975 (1941) 506–525.
- [17] N. E. Khazanova, E. E. Sominskaya, Changes in the Volume of Ethane Near its Critical Point, *Russ. J. Phys. Chem.*, 45 (1971) 88–89.
- [18] D. R. Douslin, R. H. Harrison, Pressure, Volume, Temperature Relations of Ethane, *J. Chem. Thermody.*, 5, 4 (1973) 491–512.
- [19] V. M. Miniovich, G. A. Sorina, P-V-T-N Relations in Dilute Solutions of Propane in Ethane Near the Ethane Critical Point, Deposited with the All-Union Institute of Scientific and Technical Information, *State Institute of the Nitrogen Industry* (1973).
- [20] D. H. Smith, M. Ferer, Improved Phase Boundary for One-Component Vapor-Liquid Equilibrium: Incorporating Critical Behavior and Cubic Equations of State, *Fluid Phase Equilib.*, 113, 1 (1995) 103–115.
- [21] M. Funke, R. Kleinrahm, W. Wagner, Measurement and Correlation of the (P , ρ , T) Relation of Ethane I. The Homogeneous Gas and Liquid Regions in the Temperature Range from 95K to 340K at Pressures up to 12MPa, *J. Chem. Thermodyn.*, 34, 12 (2002) 2001–2015.
- [22] B. Le Neindre, Y. Garrabos, Scaled Equations for the Coexistence Curve, the Capillary Constant and the Surface Tension of n -Alkanes, *Fluid Phase Equilib.*, 198, 2 (2002) 165–183.
- [23] D. Broseta, Y. Melean, C. Miqueu, Parachors of Liquid/Vapor Systems: A Set of Critical Amplitudes, *Fluid Phase Equilib.*, 233, 1 (2005) 86–95.
- [24] I. S. Yeo, K. H. Lim, An Extended Critical-Scaling Equation with a Nonlinear Order Parameter and its Use for the Fits to Vapor/Liquid Equilibria, *J. Ind. Eng. Chem.*, 20, 5 (2014) 2984–2991.
- [25] A. Michels, W. van Straaten, J. Dawson, Isotherms and Thermodynamical Functions of Ethane at Temperatures Between 0° C and 150° C and Pressures up to 200 atm, *Physica*, 20, 1 (1954) 17–23.
- [26] A. K. Pal, G. A. Pope, Y. Arai, N. F. Carnahan, R. Kobayashi, Experimental Pressure Volume-Temperature Relations for Saturated and Compressed Fluid Ethane, *J. Chem. Eng. Data*, 21, 4 (1976) 394–397.
- [27] G. C. Straty, R. Tsumura, PVT and Vapor Pressure Measurements on Ethane, *J. Res. Natl. Bur. Stand. A (US)*, 80 (1976) 35–39.

- [28] H. Mansoorian, K. R. Hall, J. C. Holste, P. T. Eubank, The Density of Gaseous Ethane and of Fluid Methyl Chloride, and the Vapor Pressure of Methyl Chloride, *J. Chem. Thermodyn.*, 13, 11 (1981) 1001–1024.
- [29] M. Jaeschke, A. E. Humphreys, *The GERG Databank of High Accuracy Compressibility Factor Measurements*, *GERG Technical Monograph TM4*, (1990).
- [30] H. Hou, J. C. Holste, K. R. Hall, K. N. Marsh, B. E. Gammon, Second and Third Virial Coefficients for Methane+ Ethane and Methane+ Ethane+ Carbon Dioxide at (300 and 320) K, *J. Chem. Eng. Data*, 41, 2 (1996) 344–353.
- [31] A. F. Estrada-Alexanders, J. P. M. Trusler, The Speed of Sound and Derived Thermodynamic Properties of Ethane at Temperatures Between 220 K and 450 K and Pressures up to 10.5 MPa, *J. Chem. Thermodyn.*, 29, 11 (1997) 991–1015.
- [32] W. W. R. Lau, C. A. Hwang, J. C. Holste, K. R. Hall, B. E. Gammon, K. N. Marsh, Densities of Carbon Dioxide+ Ethane Mixtures from 240 K to 450 K at Pressures up to 35 MPa, *J. Chem. Eng. Data*, 42, 2 (1997) 900–902.
- [33] P. Claus, R. Kleinrahn, W. Wagner, Measurements of the (p, ρ , T) Relation of Ethylene, Ethane, and Sulphur Hexafluoride in the Temperature Range from 235K to 520K at Pressures up to 30MPa using Anaccurate Single-Sinker Densimeter, *J. Chem. Thermodyn.*, 35, 1 (2003) 159–175.
- [34] N. G. Shmakov, The Isochoric Specific Heat of Pure Ethane and Ethane-Carbon Dioxide and Ethane-Pentane Solutions Near the Liquid-Vapor Critical Points, *Teplofiz Svoistva Veshchestv Mater*, 7, (1973) 155-167.
- [35] H. M. Roder, Measurements of Specific-Heats, C_p , and C_v , of Dense Gaseous and Liquid Ethane, *J. Res. Natl. Bur. Stand. A*, 80, 5-6 (1976) 739–759.
- [36] I. M. Abdulagatov, S. B. Kiselev, L. N. Levina, Z. R. Zakaryaev, O. N. Mamchenkova, Experimental and Theoretical Studies of the Crossover Behavior of the Specific heat C_v , α of Ethane, Propane, and their Mixture at Critical Isochores, *Int. J. Thermophys.*, 17, 2 (1996) 423-440.
- [37] K. Bier, J. Kunze, G. Maurer, Thermodynamic Properties of Ethane from Calorimetric Measurements, *J. Chem. Thermodyn.*, 8, 9 (1976) 857–868.
- [38] P. H. G. Van Kasteren, H. Zeldenrust, a Flow Calorimeter for Condensable Gases at Low Temperatures and High Pressures. 1. Design and Evaluation, *ind. eng. chem. fundam.*, 18, 4 (1979) 339–345.

- [39] T. Miyazaki, O. A. V. Hejmadi, J. E. Powers, A New High-Pressure Recycle-Flow Calorimeter and Results of Determinations with Ethane, *J. Chem. Thermodyn.*, 12, 2 (1980) 105-124.
- [40] G. Ernst, U. E. Hochberg, Flow-Calorimetric Results for the Specific Heat Capacity C_p of CO_2 , of C_2H_6 , and of $(0.5 \text{ CO}_2 + 0.5 \text{ C}_2\text{H}_6)$ at High Pressures, *J. Chem. Thermodyn.*, 21, 4 (1989) 407–414.
- [41] R. Tsumura, G. C. Straty, *Cryogenics*, Speed of Sound in Saturated and Compressed Fluid Ethane, 17, 4 (1977) 195–200.
- [42] W. Lemming, Experimentelle Bestimmung Akustischer und Thermischer Arbeitsstoffen Virialkoeffizienten von der Energietechnik, *Fortschr. -Ber. VDI* 19(1989).
- [43] S. J. Boyes, The Speed of Sound in Gases with Application to Equations of State and Sonic Nozzles, *PhD thesis, University of London*, (1992).
- [44] J.P.M. Trusler, M.F. Costa-Gomes, Final Report to GERG Working Group 1.3, *Imperial College London*, (1996).
- [45] M. R. Moldover, Interfacial Tension of Fluids Near Critical Points and Two-Scale-Factor Universality, *Phys. Rev. A*, 31, 2 (1985) 1022–1033.
- [46] S. B. Kiselev, J. C. Rainwater, M. L. Huber, Binary Mixtures in and Beyond the Critical Region: Thermodynamic Properties, *Fluid Phase Equilib.*, 150-151 (1998) 469– 478.

Chapitre IV

Application au propane

IV. Partie 1: Equations d'état et données expérimentales

IV.1. Introduction

Le n-propane est le troisième composé du groupe des alcanes de la famille des hydrocarbures de formule générale C_3H_8 , de masse molaire $M= 44.097$ g/mol, c'est un gaz incolore et inodore, se liquéfie par compression; il est présent dans le gaz naturel et dans les produits pétroliers. Cet hydrocarbure est utilisé sur sa forme supercritique pour l'extraction des lipides végétales [1], dans son état gazeux est utilisé comme:

- Désodorisant pour les graisses crues et les huiles [2].
- Combustible et carburant.
- Intermédiaire pétrochimique pour la fabrication d'autres substances.
- Pour la fabrication de substances réfrigérantes [3].

❖ Dans le tableau (IV-1) ci-dessous, nous présentons les propriétés physico-chimiques du n- propane:

Tableau IV-1: Propriétés physico-chimiques du n-propane

| Propriété physico-chimique | Valeur |
|-------------------------------------|-------------------------------|
| Température de fusion | 85.47 K |
| Température d'ébullition | 231.05 K |
| Chaleur latente de fusion | 79.91 kJ/kg |
| Chaleur latente de vaporisation | 425.59 kJ/kg |
| Température critique | 369.89 K |
| Pression critique | 4.25 MPa |
| Masse volumique critique | 220.48 kg/m ³ |
| Viscosité (à 273.15 K) | 7.4692 10 ⁻⁴ Poise |
| Conductivité thermique (à 273.15 K) | 15.65 Mw/MK |

IV.2. Equations d'état du n-propane

Teja et Singh ont proposé une équation pour déterminer et étudier le comportement thermodynamique de l'éthane, le n-propane et le n-butane [4]. Cette dernière a été rejetée pour la même raison citée précédemment dans le chapitre III.

A la fin des années 90, Trusler [5] a proposé une équation d'état pour le n-propane par le développement des séries de viriel; l'ajustement de la vitesse du son du n-propane à l'état gazeux, lui a permis la prédiction des propriétés thermiques et calorifiques du gaz dans un large intervalle de température et de masse volumique.

En 2003, Span et Wagner [6] ont formulé une nouvelle classe d'équation d'état pour les fluides non-polaires tels que le n-propane et faiblement polaires comme l'argon, en utilisant l'énergie libre réduite de Helmholtz. Une partie de cette équation décrit le comportement du gaz idéal et l'autre partie décrit celui du fluide réel.

En 2009, Lemmon et McLinden [7] ont développé une équation d'état pour cette substance, qui est valable dans un large intervalle de température (85.525 K– 650 K) à de hautes pressions qui atteignent 1000 MPa.

En 2013, Estela-Urbe [8] a proposé une équation d'état paramétrique basée sur le modèle de l'énergie libre de Helmholtz afin de prédire les propriétés thermodynamiques des fluides non- polaires et leurs mélanges.

IV.3. Données expérimentales du n-propane

IV.3.1. Paramètres critiques

Plusieurs valeurs de la pression, de la masse volumique et de la température critiques P_c , ρ_c et T_c sont proposées dans la littérature. Beattie a été le premier à présenter des valeurs correspondants aux paramètres critiques du n-propane [9], suivi par Kay et Clegg, qui ont proposé des valeurs de paramètres critiques proches à celles de Beattie [10, 11] (voir Tableau IV-2).

Récemment, en 2014, Yeo et Lim [17] ont fixé une nouvelle combinaison de paramètres critiques liés au n-propane, en particulier la masse volumique critique. Les valeurs de ces paramètres critiques sont regroupées dans le tableau suivant:

Tableau IV-2: Paramètres critiques du n-propane

| T_c (K) | P_c (MPa) | ρ_c (Kg / m ³) | Auteurs | Références |
|-----------|-------------|---------------------------------|------------------------|------------|
| 369.96 | 4.247 | 217.49 | Beattie et al. | [9] |
| 369.82 | 4.247 | 217.93 | Kay et Rambosek | [10] |
| 369.81 | 4.247 | 217.21 | Clegg et Rowlinson | [11] |
| 369.74 | 4.247 | 206.60 | EL et al. | [12] |
| 369.80 | 4.247 | 218.50 | Goodwin | [13] |
| 369.82 | 4.249 | 220.80 | Teja et Singh | [4] |
| 369.85 | 4.247 | 201.82 | Thomas and Harrison | [14] |
| 370.40 | 4.250 | 221.00 | Le Neindre et Garrabos | [15] |
| 370.40 | 4.250 | 199.48 | Broseta et al. | [16] |
| 369.59 | 4.247 | 205.43 | Yeo et Lim | [17] |

IV.3.2. Données expérimentales (P , ρ , T)

Dans la littérature, il existe plusieurs sources de données expérimentales (P , ρ , T) lié au n-propane, que ce soit en dessous ou au dessus du point critique couvrant la région singulière, cela est dû à l'intérêt porté par les scientifiques à cette substance.

En dessous du point critique, Ely et Kobayashi [20] ont été les premiers à faire des mesures des masses volumiques du n-propane pour différentes pressions et températures, suivis par Haynes [24], Jaeschke et Humphreys [27], Glos et al et Perkins et al [31, 36]. Au dessus du point critique, Warowny et al [21] ont mesuré les masses volumiques du n-propane dans un intervalle de température de ($373 \text{ K} \leq T \leq 423 \text{ K}$) et de pression ($0.3 \text{ MPa} \leq P \leq 6.3 \text{ MPa}$).

Pour des hautes pressions, Reamer et al [18] ont effectué des mesures sur cette substance dans un intervalle de température de ($311 \text{ K} \leq T \leq 511 \text{ K}$). Puis, vient le tour de Dittmer et al ($273 \text{ K} \leq T \leq 413 \text{ K}$), suivi par Teichmann [22]. En plus, Thomas et Harrison ont effectué 671 mesures de la masse volumique dans un intervalle de température de ($258 \text{ K} \leq T \leq 623 \text{ K}$) [23]. Dans la même période, Strat, Palavra, Kratzke et Müller [25, 26] ont réalisé une série de mesures qui viennent s'ajouter à l'importante banque de données liée au n-propane.

En 2002, Claus et al [30] ont mesuré une série de données expérimentales des masses volumiques dans un intervalle de température de ($340 \text{ K} \leq T \leq 520 \text{ K}$) et de pression ($2 \text{ MPa} \leq P \leq 30.2 \text{ MPa}$).

En 2005, Kayukawa et al [32] ont mesuré 192 points expérimentaux liés à cette substance au voisinage de la région critique (P_c, ρ_c, T_c), dans un intervalle de température de ($240 \text{ K} \leq T \leq 380 \text{ K}$) et de pression ($0.2 \text{ MPa} \leq P \leq 7 \text{ MPa}$). Les données expérimentales (P, ρ, T) du n-propane sont représentées dans le tableau suivant:

Tableau IV-3: Données expérimentales (P, ρ, T) du n-propane

| Auteurs | Références | Nombres de données expérimentales | Intervalle de température (K) | Intervalle de pression (MPa) |
|-----------------------|------------|-----------------------------------|-------------------------------|------------------------------|
| Reamer et al. | [18] | 306 | 311–511 | 0.1–69 |
| Dittmer et al. | [19] | 336 | 273–413 | 1.0–103 |
| Ely et Kobayashi | [20] | 222 | 166–324 | 0.1–42.8 |
| Warowny et al. | [21] | 51 | 373–423 | 0.3–6.3 |
| Teichmann | [22] | 148 | 323–573 | 2.8–60.9 |
| Thomas et Harrison | [23] | 671 | 258–623 | 0.5–40.0 |
| Haynes | [24] | 118 | 160–300 | 1.0–37.5 |
| Strat et Palavra | [25] | 143 | 363–598 | 0.2–34.6 |
| Kratzke et Müller | [26] | 60 | 247–491 | 2.2–60.9 |
| Jaeschke et Humphreys | [27] | 25 | 273–323 | 1–1.4 |
| Galicia-Luna et al. | [28] | 60 | 323–398 | 2.5–39.5 |
| Defibaugh et Moldover | [29] | 945 | 245–372 | 1.2–6.5 |
| Claus et al. | [30] | 130 | 340–520 | 2.0–30.2 |
| Glos et al. | [31] | 54 | 95–340 | 0.2–12.1 |
| Kayukawa et al. | [32] | 192 | 240–380 | 0.2–7 |
| Miyamoto et Uematsu | [33] | 63 | 340–400 | 3.0–200 |
| Seibt | [34] | 108 | 373 | 0.1–29.8 |
| McLinden | [35] | 296 | 265–500 | 0.3–35.9 |
| Perkins et al. | [36] | 211 | 173–346 | 1.6–34.7 |

IV.3.3. Données expérimentales de la chaleur spécifique isochorique C_v

Plusieurs chercheurs ont effectué des mesures de la chaleur spécifique isochorique C_v du n-propane, cependant ils n'ont pas fait la couverture de la région critique.

Goodwin et Perkins ont mesuré la chaleur spécifique isochorique de cette substance à des masses volumiques supérieures à la masse volumique critique [37, 36]. Tandis que l'équipe de Abdulagatov a réalisé les mesures à une masse volumique constante et supérieure à la valeur critique de la substance [39].

D'un autre coté, Anisimov et ses collaborateurs ont effectué 52 mesures couvrant la région singulière dans un intervalle de température de ($270 \text{ K} \leq T \leq 374 \text{ K}$) et de masse volumique ($158 \text{ Kg /m}^3 - 528 \text{ Kg /m}^3$) [38].

Les données expérimentales de la chaleur spécifique isochorique C_v du n-propane sont représentées dans le tableau suivant:

Tableau IV-4: Données expérimentales de la chaleur spécifique isochorique C_v du n-propane

| Auteurs | Références | Nombres de données expérimentales | Intervalle de température (K) | Intervalle de masse volumique (Kg /m ³) |
|--------------------|------------|-----------------------------------|-------------------------------|---|
| Goodwin | [37] | 70 | 184–337 | 484–616 |
| Anisimov et al. | [38] | 52 | 270–374 | 158–528 |
| Abdulagatov et al. | [39] | 88 | 370–472 | 221.76 |
| Perkins et al. | [36] | 193 | 174–345 | 440–660 |

IV.3.4. Données expérimentales de la chaleur spécifique isobarique C_p

Nos recherches bibliographiques montrent que, les données expérimentales des chaleurs spécifiques isobariques C_p du n-propane ont été mesurées en dessous du point critique. En effet Yesavage et al [40] ont effectué 23 mesures dans un intervalle de température de ($240 \text{ K} \leq T \leq 380 \text{ K}$) et de pression ($0.2 \text{ MPa} \leq P \leq 7 \text{ MPa}$), suivi de Ernst et Büsser [41] avec 36 mesures.

Plus tard, Lammers et al [42] présentent 16 points expérimentaux dans des intervalles de mesures ($120 \text{ K} - 260 \text{ K}$, $2.5 \text{ MPa} - 5.1 \text{ MPa}$). Enfin, vient le tour de Van Kasteren et Zeldenrust [43] avec 23 mesures ($115 \text{ K} - 270 \text{ K}$, $2.5 \text{ MPa} - 5.1 \text{ MPa}$).

Les données expérimentales de la chaleur spécifique isobarique C_p du n-propane sont représentées dans le tableau suivant:

Tableau IV-5: Données expérimentales de la chaleur spécifique isobarique C_p du n-propane

| Auteurs | Références | Nombres de données expérimentales | Intervalle de température (K) | Intervalle de pression (MPa) |
|---------------------------|------------|-----------------------------------|-------------------------------|------------------------------|
| Yesavage et al. | [40] | 23 | 115–270 | 2.5–5.1 |
| Ernst et Büsser | [41] | 36 | 293–353 | 0.05–1.4 |
| Lammers et al. | [42] | 16 | 120–260 | 2.5–5.1 |
| VanKasteren et Zeldenrust | [43] | 23 | 115–270 | 2.5–5.1 |

IV.3.5. Données expérimentales de la vitesse du son C_s

Les mesures expérimentales effectuées sur le n-propane relative à la vitesse du son C_s ne couvrent pas la région critique. Parmi les travaux effectués, nous pouvons citer celui de Niepmann qui a mesuré 123 points à des pressions élevées (0.02 MPa – 60.58 MPa) [44]. Ces points sont considérés au dessous du point critique. Nous citons aussi les travaux de Goodwin et Lemmon et Trusler et Zarari [45, 46] à de basses pressions, après cela; nous citons ceux de He et al [47] qui ont réalisé des mesures liées à cette substance, ou encore les travaux de Hurly [48] qui a réalisé 11 mesures à températures constante ($T= 298K$).

Les données expérimentales de la vitesse du son C_s dans le n-propane sont représentées dans le tableau suivant:

Tableau IV-6: Données expérimentales de la vitesse du son C_s dans le n-propane

| Auteurs | Références | Nombres de données expérimentales | Intervalle de température (K) | Intervalle de pression (MPa) |
|-------------------|------------|-----------------------------------|-------------------------------|------------------------------|
| Niepmann | [44] | 123 | 199-340 | 0.02-60.58 |
| Goodwin et Lemmon | [45] | 80 | 265–355 | 0.01–1.8 |
| Trusler et Zarari | [46] | 68 | 225–375 | 0.01–0.8 |
| He et al. | [47] | 24 | 293–323 | 0.2–0.7 |
| Hurly et al | [48] | 11 | 298 | 0.1–0.8 |

IV. Partie 2: Résultats et discussion

Malgré l'abondance des données expérimentales sur les propriétés thermodynamiques du n-propane [18-36], nous n'avons pas pu formuler avec succès une équation d'état fondamentale susceptible d'interpréter le comportement des propriétés thermodynamiques du n-propane. Le modèle du crossover que nous avons utilisé pour expliquer le comportement d'autres n-alcanes n'était pas en mesure de reproduire les points expérimentaux du n-propane. Nous jugeons que plusieurs causes sont à l'origine de cette particularité. Cette particularité est due, soit à une imprécision des *mesures expérimentales*, voir des données expérimentales erronées, ou des erreurs typographiques, ou bien les données sont précises mais ne couvrent pas la surface de la cloche P - ρ - T du n-propane. C'est cette dernière cause que nous jugeons la plus plausible, vu que le logiciel d'ajustement des paramètres du n-propane ne parvient pas au bout de son exécution [30, 32].

Nous avons essayé d'ajuster le modèle du crossover aux données expérimentales rapportées par Claus et al. [30] supposées fiables et choisies pour leurs abondances au nombre (130 points expérimentaux) s'étalant sur un intervalle qui couvre largement la région critique (voir Tableau IV-6). Il s'est avéré lors du traitement des données que sur les 130 points mesurés, 120 points expérimentaux sont à des pressions élevées ($6.3\text{MPa} \leq P \leq 30.2\text{MPa}$), et seulement 20 points répondent à nos intérêts ($360\text{ K} \leq T \leq 400\text{ K} - 2.0\text{MPa} \leq P \leq 6.3\text{MPa}$). Par conséquent, nous avons déduit que ces données sont insuffisantes pour déterminer les paramètres dépendants du n-propane et pour établir d'une équation d'état.

Nous avons aussi sélectionné les points mesurés par Kayukawa et al, car cette série de données couvre la région critique (192 points expérimentaux) [32], le modèle proposé ne répond pas à ces mesures, nous soupçonnons une ou plusieurs erreurs de mesures faite par l'auteur ou une faute de frappe dans la bibliographie.

Etant donné que nous n'avons pas pu déterminer une équation d'état pour le n-propane, par la fixation des paramètres dépendants du système, nous ne pouvons pas donner suite à ce travail pour la formulation d'une équation fondamentale, à partir de l'ajustement des paramètres calorifiques en se basant sur des données expérimentales de la chaleur spécifique isochorique ou isobarique, dont nous avons choisi celles de Abdulagatov et ces collaborateurs [39]; concernant les chaleurs spécifiques isobariques. D'après nos recherches bibliographiques, il n'existe pas des mesures publiées couvrant la région critique (voir Tableau IV-5) [40-43].

Enfin, nous comptons compléter cette partie de ce travail par la suite, afin de réaliser une équation d'état généralisée pour les dix premiers n-alcanes regroupant les facteurs acentriques de chaque substance.

Bibliographie

- [1] C. Marques da Silva, A. B. Zanzua, A. K. Goharab, A. H. P. de Souza, Lúcio Cardozo-Filho, Jesuí Vergílio Visentainer, Lucas Ulisses Rovigatti Chiavellia, Paulo Rodrigo Stival Bittencourt, Edson Antonio da Silva, Makoto Matsushita, Compressed n-Propane Extraction of Lipids and Bioactive Compounds from Perilla (*Perilla frutescens*), *J. of Super. Flu.*, 102 (2015) 1–8
- [2] H. Coenen, E. Kriegel, Extraction with Supercritical Fluids, *Offenlegungsschr*, 28, 43, 920 (1980).
- [3] V. I. Dvoryanchikov, Isochoric Heat Capacity and the T - ρ Dependence of Refrigerants of a Propane Series, *ISSN 0036_0244, Russian Journal of Physical Chemistry, A*, 85, 11, (2011) 1876–1880.
- [4] A. S. Teja, A. Singh, Equation of State for Ethane, Propane and n-Butane, *Cryogenics*, 17, 11 (1977) 591-596.
- [5] J. P. M. Trusler, Equation of State for Gaseous Propane Determined from the Speed of Sound, *Int. J. Thermophys.*, 18, 3 (1997) 635-654.
- [6] R. Span, W. Wagner, Equations of State for Technical Applications II. Results for Non-polar Fluids, *Int. J. Thermophys.*, 24, 1 (2003) 41–109.
- [7] E. W. Lemmon, M. O. McLinden, W. Wagner, Thermodynamic Properties of Propane. III. A Reference Equation of State for Temperatures from the Melting Line to 650 K and Pressures up to 1000 MPa, *J. Chem. Eng. Data.*, 54, 12 (2009) 3141–3180.
- [8] J. F. Estela-Urbe, An Improved Helmholtz Energy Model for Non-Polar Fluids and their Mixtures. Part 1: Application to Non-Polar Pure Fluids, *Fluid Phase Equilibria*, 350 (2013) 1–12.
- [9] J. A. Beattie, C. Hadlock, N. Poffenberger, The Compressibility of and an Equation of State for Gaseous Ethane, *J. Chem. Phys.*, 3, 2 (1935) 93–96.
- [10] W. B. Kay, G. M. Rambosek, Liquid-Vapor Equilibrium Relations in Binary Systems-Propane-Hydrogen Sulfide System, *Ind. Eng. Chem.*, 45, 1 (1953) 221–226.
- [11] H. P. Clegg, J. S. Rowlinson, The Physical Properties of Some Fluorine Compounds and their Solutions. Part 2.—The System Sulphur Hexafluoride+ Propane, *Trans. Faraday Soc.*, 51 (1955) 1333–1340.
- [12] A. El. H. N. Moussa, W. B. Kay, A. Kreglowski, The Critical Constants of Binary Mixtures of Certain Perfluoro-Compounds with Alkanes, *J. Chem. Thermodyn.* 4, 2 (1972) 301–311.

- [13] R. D. Goodwin, Provisional Thermodynamic Functions of Propane, from 85 to 700 K at Pressures to 700 Bar, *National Bureau of Standards, Washington DC, U.S.A* (1977).
- [14] R. H. P. Thomas, R. H. Harrison, Pressure-Volume-Temperature Relations of Propane, *J. Chem. Eng. Data*, 27, 1 (1982) 1–11.
- [15] B. Le Neindre, Y. Garrabos, Scaled Equations for the Coexistence Curve, the Capillary Constant and the Surface Tension of n-Alkanes, *Fluid Phase Equilibria*, 198, 2 (2002) 165–183.
- [16] D. Broseta, Y. Melean, C. Miqueu, Parachors of Liquid/Vapor Systems: A Set of Critical Amplitudes, *Fluid Phase Equilib.*, 233, 1 (2005) 86–95.
- [17] I. S. Yeo, K. H. Lim, An Extended Critical-Scaling Equation with a Nonlinear Order Parameter and its Use for the Fits to Vapor/Liquid Equilibria, *J. Ind. Eng. Chem.*, 20, 5 (2014) 2984–2991
- [18] H. H. Reamer, B. H. Sage, W. N. Lacey, Volumetric Behavior of Propane, *Ind. Eng. Chem.*, 41, 3 (1949) 482-884.
- [19] P. Dittmer, F. Schulz, G. Strese, Druck/Dichte/Temperatur-Werte für Propan und Propylen., *Chemie-Ing.-Techn.*, 34, 6 (1962) 437-441.
- [20] J. F. Ely, R. Kobayashi, Isochoric Pressure-Volume-Temperature Measurements for Compressed Liquid Propane, *J. Chem. Eng. Data*, 23, 3 (1978) 221–223.
- [21] W. Warowny, O. Wielopolski, Compressibility Factors and Virial Coefficients for Propane, Propene and their Mixtures by the Burnett Method, *Physica A*, 91, 1 (1978) 73–87.
- [22] J. Teichmann, Druck-Volumen-Temperaturmessungen mit flüssigem Propan und Benzol, *Ph.D. dissertation, Ruhr-Universität, Bochum*, (1978).
- [23] R. H. P. Thomas, R. H. Harrison, Pressure-Volume-Temperature Relations of Propane, *J. Chem. Eng. Data*, 27, 1 (1982) 1–11.
- [24] W.M. Haynes, Measurements of Densities and Dielectric Constants of Liquid Propane from 90 to 300 K at Pressures to 35 MPa, *J. Chem. Thermodyn.*, 15, 5 (1983) 419–424.
- [25] G. C. Straty, A. M. F. Palavra, Automated High-Temperature PVT Apparatus with Data for Propane, *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, 89, 5 (1984) 375–383.
- [26] H. Kratzke, S. Müller, Thermodynamic Quantities for Propane 3. The Thermodynamic Behaviour of Saturated and Compressed Liquid Propane, *J. Chem. Thermodyn.*, 16, 12 (1984) 1157–1174.
- [27] M. Jaeschke, A. E. Humphreys, *The GERG databank of high accuracy compressibility factor measurements, GERG Technical Monograph TM4*, (1990).

- [28] L. A. Galicia-Luna, D. Richon, H. Renon, *J. Chem. Eng. Data*, New Loading Technique for a Vibrating tube Densimeter and Measurements of Liquid Densities up to 39.5 MPa for Binary and Ternary Mixtures of the Carbon Dioxide-Methanol-Propane System, 39, 3 (1994) 424–431.
- [29] D. R. Defibaugh, M. R. Moldover, Compressed and Saturated Liquid Densities for 18 Halogenated Organic Compounds, *J. Chem. Eng. Data*, 42, 1 (1997) 160–168.
- [30] P. Claus, G. Schilling, R. Kleinrahm, W. Wagner, *Internal Report, Ruhr- Universität, Bochum*, (2002) (Data reported by Glos et al., 2004).
- [31] S. Glos, R. Kleinrahm, W. Wagner, Measurement of the (P, ρ, T) Relation of Propane, Propylene, n-Butane, and Isobutane in the Temperature Range from (95 to 340) K at Pressures up to 12MPa Using an Accurate Two-Sinker Densimeter, *J. Chem. Thermodyn.*, 36, 12 (2004) 1037–1059.
- [32] Y. Kayukawa, M. Hasumoto, Y. Kano, K. Watanabe, Liquid-Phase Thermodynamic Properties for Propane (1), n-Butane (2), and Isobutane (3), *J. Chem. Eng. Data*, 50, 2 (2005) 556-564.
- [33] H. Miyamoto, M. Uematsu, Measurements of Vapor Pressures from 280 to 369K and (p, ρ, T) Properties from 340 to 400K at Pressures to 200MPa for Propane, *Int. J. Thermophys.*, 27, 4 (2006) 1052-1060.
- [34] D. Seibt, Schwingdrahtviskosimeter mit integriertem Ein-Senkkörper-Dichtemess-Verfahren für Untersuchungen an Gasen in grösseren Temperatur- und Druckbereichen, Ph.D. dissertation, University of Rostock. Also published as: *Forschr. – Ber. VDI Reihe 6: Energietechnik*, 571, VDI-Verlag, Düsseldorf, (2008).
- [35] M. O. McLinden, Thermodynamic Properties of Propane. I. $P \rho T$ Behavior from (265 to 500) K with Pressures to 36 MPa, *J. Chem. Eng. Data*, 54, 12(2009) 3181-3191.
- [36] R. A. Perkins, J. C. S. Ochoa, J. W. Magee, Thermodynamic Properties of Propane. II. Molar Heat Capacity at Constant Volume from (85 to 345) K with Pressures to 35 MPa, *J. Chem. Eng. Data*, 54, 12 (2009) 3192-3201.
- [37] R. D. Goodwin, Specific Heats of Saturated and Compressed Liquid Propane, *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, 83 (1978) 449–458.
- [38] M. A. Anisimov, V. G. Beketov, V. P. Voronov, V. B. Nagaev, V. A. Smirnov, Experimental Study of the Isochoric Heat Capacity of Propane in the One-and Two-Phase Regions, *Thermophys. Prop. Subs.*, 16 (1982) 48–59.
- [39] I. M. Abdulagatov, S. B. Kiselev, L. N. Levina, Z. R. Zakaryaev, O. N.

- Mamchenkova, Experimental and Theoretical Studies of the Crossover Behavior of the Specific heat C_v , α of Ethane, Propane, and their Mixture at Critical Isochores, *Int. J. Thermophys.*, 17, 2 (1996) 423-440.
- [40] V. F. Yesavage, D. L. Katz, J. E. Powers, Thermal Properties of Propane, *J. Chem. Eng. Data*, 14, 2 (1969) 197-204.
- [41] G. Ernst, J. Büsser, Ideal and Real Gas State Heat Capacities C_p of C_3H_8 , $i-C_4H_{10}$, CH_2ClCF_3 , $CF_2ClCFCl_2$, and CHF_2Cl , *J. Chem. Thermodyn.*, 2, 6 (1970) 787-791.
- [42] J. N. J. H. Lammers, P. H. G. Van Kasteren, G. F. Kroon, H. Zeldenrust, Enthalpy Measurements of Natural Components and Mixed Refrigerants with a Flow Calorimeter, *Proc. Fifty-Seventh Ann. Conv. Gas Proc. Assoc.*, 57 (1978) 18-24.
- [43] P. H. G. Van Kasteren, H. Zeldenrust, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 18 (1979) 339-345.
- [44] R. Niepmann, Thermodynamic Properties of Propane and Butane, 2. Speeds of sound of Liquid up to 60MPa, *J. Chem. Thermodyn.*, 16, 9 (1984) 851-860.
- [45] A. R. H. Goodwin, E. W. Lemmon, *Unpublished data, University of Idaho*, (1995).
- [46] J. P. M. Trusler, M. P. Zarari, The Speed of Sound in Gaseous Propane at Temperatures Between 225 K and 375 K and at Pressures up to 0.8 MPa, *J. Chem. Thermodyn.*, 28, 3 (1996) 329-335.
- [47] M. G. He, Z. G. Liu, J. M. Yin, Measurement of Speed of Sound with a Spherical Resonator: HCFC-22, HFC-152a, HFC-143a, and propane, *Int. J. Thermophys.*, 23, 6 (2002) 1599-1615.
- [48] J. J. Hurly, K. A. Gillis, J. B. Mehl, M. R. Moldover, The Viscosity of Seven Gases Measured with a Greenspan Viscometer, *Int. J. Thermophys.*, 24, 6 (2003) 1441-1474.

Chapitre V

Application au n-butane

V. Partie 1: Equations d'état et données expérimentales

V.1. Introduction

Le n-butane est le quatrième composé du groupe des alcanes de la famille des hydrocarbures, sa formule générale est C_4H_{10} de masse molaire $M=58.123 \text{ g/mol}$; présent dans le gaz naturel et les produits pétroliers. Il existe à l'état gazeux aux conditions normales, se liquéfie par compression, le n-butane supercritique est indispensable dans la séparation des huiles végétales tel que l'huile de ricin [1]. En plus, cette substance est utile en industrie pour la dissociation des polystyrènes [2]. Dans son état gazeux, nous pouvons l'utiliser pour:

- Le design et la conception de machines utilisées dans des cycles d'énergie thermomécaniques comme la congélation, le n-butane est un réfrigérant connu sous la classification R-600 [3].
 - Déterminer la précision et la performance d'un cycle d'une part, et la conception optimum du réfrigérateur ou les systèmes de pompes à chaleur d'une autre part [4].
 - Les processus du traitement de l'eau de mer et des eaux usées [3].
- ❖ Dans le Tableau (V-1) ci-dessous, nous présentons quelques paramètres physico-chimiques nécessaires pour connaître la nature de la substance.

Tableau V-1: Propriétés physico-chimiques du n-butane

| Propriété physico-chimique | Valeur |
|-------------------------------------|------------------------------|
| Température de fusion | 130.0 K |
| Température d'ébullition | 272.65 K |
| Chaleur latente de fusion | 80.193 kJ/kg |
| Chaleur latente de vaporisation | 385.71 kJ/kg |
| Température critique | 425.13 K |
| Pression critique | 3.79 MPa |
| Masse volumique critique | 228.0 kg/m ³ |
| Viscosité (à 273.15 K) | 6.769 10 ⁻⁴ Poise |
| Conductivité thermique (à 273.15 K) | 14.189 Mw/MK |

V.2. Equations d'état du n-butane

L'équation d'état de Teja et Singh [5] détermine les propriétés thermodynamiques du n-butane, de l'éthane, le n-propane et le n-pentane (nous l'avons déjà commentée dans le chapitre III).

Concernant le n-butane, il existe trois équations d'état fiables: une équation du type pression explicite MBWR développée par Younglove et Ely [6], une équation d'état du type Helmholtz proposée par Miyamoto et Watanabe [7] et une équation du type Helmholtz multiparamétrique proposée par Span et Wagner [8]. Tous ces formalismes sont capables d'interpréter le comportement des propriétés thermodynamiques des substances dans la région critique. Estela-Uribe [9] a proposé une équation d'état paramétrique basée sur le modèle de l'énergie libre de Helmholtz afin de prédire les propriétés thermodynamiques des fluides non-polaires et leurs mélanges.

V.1.3. Données expérimentales du n-butane

V.3.1. Paramètres critiques

Plusieurs valeurs de pression, de masse volumique et de température critiques P_c , ρ_c et T_c sont proposées dans la littérature. Beattie et Kay [10, 11] ont été les premiers à mesurer les paramètres critiques du n-butane. Subséquemment, Kobe et Lynn [12] ont donné des propriétés critiques de nombreux éléments et composés chimiques, parmi ces substances, nous citons le n-butane, dont des valeurs ont été confirmées par Kudchadker et Das [14, 15]. En plus de l'éthane et du n-propane, Teja et Singh [5] ont également fixé les paramètres critiques de cette substance. Goodwin et Kratazke [16, 17] ont par la suite mesuré ces paramètres. Enfin, Yeo et Lim [20] ont récemment donné les nouvelles valeurs des paramètres critiques du n-butane.

Nous avons trouvé dans la littérature d'autres valeurs relatives à ces paramètres que nous présentons dans le tableau suivant:

Tableau V-2: Paramètres critiques du n-butane

| T_c (K) | P_c (MPa) | ρ_c (Kg / m ³) | Auteurs | références |
|-----------|-------------|---------------------------------|------------------------|------------|
| 425.160 | 3.79660 | 258.24 | Beattie et al. | [10] |
| 425.370 | 3.79300 | 254.80 | Kay | [11] |
| 425.160 | 3.79600 | 227.85 | Kobe et Lynn | [12] |
| 425.140 | 3.78450 | 227.85 | Connolly | [13] |
| 425.160 | 3.79660 | 227.85 | Kudchadker et al. | [14] |
| 425.160 | 3.79660 | 227.85 | Das et al. | [15] |
| 425.120 | 3.78450 | 227.85 | Teja et Singh | [5] |
| 425.160 | 3.79612 | 227.85 | Goodwin et al. | [16] |
| 425.140 | 3.78385 | 227.85 | Kratazke et al. | [17] |
| 425.120 | 3.78610 | 228.00 | Le Neindre et Garrabos | [18] |
| 423.520 | 3.79600 | 271.97 | Broseta et al. | [19] |
| 425.380 | 3.80900 | 258.28 | Yeo et Lim | [20] |

V.3.2. Données expérimentales (P , ρ , T)

Afin de déterminer les paramètres critiques du n-butane, Beattie et al [10] ont effectués 95 mesures expérimentales à $T= 425$ K dans un intervalle de pression de $3.78\text{MPa} \leq P \leq 3.82\text{MPa}$. Pour formuler une équation d'état qui interprète le comportement des propriétés thermodynamiques de cette substance, Beattie et al [21] ont eu recours à une série de mesures autour du point critique dans un intervalle de température de $423\text{K} \leq T \leq 573\text{K}$ et de pression de $1.5\text{MPa} \leq P \leq 36\text{MPa}$.

L'intérêt de Olds et al [22] s'est porté sur les équilibres de phase de nombreux systèmes d'hydrocarbures. Parmi ces substances figure le n-butane, avec une série de 216 mesures expérimentales autour du point critique dans un intervalle de température de $311\text{K} \leq T \leq 511\text{K}$ et de pression de $0.1\text{MPa} \leq P \leq 69\text{MPa}$. Dans la région classique, en-dessous du point critique, Haynes [23] a mesuré 104 masses volumiques du n-butane dans un intervalle de température de $140\text{K} \leq T \leq 300\text{K}$ et de pression de $0.1\text{MPa} \leq P \leq 36.1\text{MPa}$.

Il existe dans la littérature plusieurs travaux s'intéressants aux données expérimentales du n-butane mesurées dans la région classique en-dessous du point critique. Nous citons ceux réalisés par Glos et al [27], de Miyamoto et Uematsu [28, 29] et ceux de Kayukawa et son équipe dans un intervalle de température de $230\text{K} \leq T \leq 424\text{K}$ [28].

Les données expérimentales (P , ρ , T) relatives au n-butane sont présentées dans le tableau suivant:

Tableau V-3: Données expérimentales (P , ρ , T) du n-butane

| Auteurs | Références | Nombres de données expérimentales | Intervalle de température (K) | Intervalle de pression (MPa) |
|----------------------|------------|-----------------------------------|-------------------------------|------------------------------|
| Beattie et al. | [10] | 95 | 425 | 3.78–3.82 |
| Kay | [12] | 453 | 311–589 | 0.2–8.3 |
| Beattie et al. | [20] | 104 | 423–573 | 1.5–36 |
| Olds et al. | [22] | 216 | 311–511 | 0.1–69 |
| Haynes | [23] | 104 | 140–300 | 1.7–36.1 |
| Kiran | [24] | 100 | 323–443 | 13–69 |
| Gupta et Eubank | [25] | 102 | 265–450 | 0.1–3.3 |
| Miyamoto et Watanabe | [26] | 114 | 134–559 | 1–69 |
| Glos et al. | [27] | 64 | 140–340 | 0.2–12.0 |
| Miyamoto et Uematsu | [28] | 114 | 280–380 | 1–200 |
| Miyamoto et Uematsu | [29] | 46 | 380–424 | 0.1–3.7 |
| Kayukawa et al. | [30] | 117 | 240–380 | 0.1–7.1 |

V.3.3. Données expérimentales de la chaleur spécifique isochorique C_v

Les données relatives à la chaleur spécifique isochoriques C_v du n-butane couvrant la région critique ne sont pas disponibles à la littérature. À l'exception de ceux mesurées par Magee et Lüddecke [31] dans la région classique, en-dessous du point critique.

Les données expérimentales de la chaleur spécifique isochorique C_v du n-butane citées dans la littérature sont rapportées dans le tableau suivant:

Tableau V-4: Données expérimentales de la chaleur spécifique isochorique C_v du n-butane

| Auteurs | Références | Nombres de données expérimentales | Intervalle de température (K) | Intervalle de masse volumique (Kg /m ³) |
|-------------------|------------|-----------------------------------|-------------------------------|---|
| Magee et Lüddecke | [31] | 113 | 211–342 | 545.2–672.8 |

V.3.4. Données expérimentales de la chaleur spécifique isobarique C_p

La disponibilité des données expérimentales de la chaleur spécifique isobarique à pression constante C_p du n-butane reste insuffisante. Dailey et Felsing [33] ont effectué seulement 8 mesures dans un intervalle qui couvre la région singulière. Les données expérimentales de la chaleur spécifique isobarique C_p du n-butane sont présentées dans le tableau suivant:

Tableau V-5: Données expérimentales de la chaleur spécifique isobarique C_p du n-butane

| Auteurs | Références | Nombres de données expérimentales | Intervalle de température (K) | Intervalle de pression (MPa) |
|-------------------|------------|-----------------------------------|-------------------------------|------------------------------|
| Sage et al. | [32] | 8 | 294-411 | 0.10 |
| Dailey et Felsing | [33] | 8 | 344-693 | 0.10 |

V.3.5. Données expérimentales de la vitesse du son C_s

Niepmann [34] a étudié les propriétés thermodynamiques du n-propane et du n-butane, parmi ces propriétés figure la vitesse du son pour des pressions inférieures à 60 MPa, 230 mesures en-dessous de la température critique dans un intervalle de $119\text{K} \leq T \leq 375\text{K}$. De même, Ewing et son équipe [35] qui ont déterminé les propriétés thermophysiques de plusieurs n-alcanes. Ils ont réalisé 78 mesures de vitesse du son dans le n-butane à faible pression dans l'intervalle de température ($250\text{K} \leq T \leq 320\text{K}$).

Les données expérimentales de la vitesse du son C_s dans le n-butane sont représentées dans le tableau suivant:

Tableau V-6: Données expérimentales de la vitesse du son C_s dans le n-butane

| Auteurs | Références | Nombres de données expérimentales | Intervalle de température (K) | Intervalle de pression (MPa) |
|-------------|------------|-----------------------------------|-------------------------------|------------------------------|
| Niepmann | [34] | 230 | 199-375 | 0.1-60 |
| Ewing et al | [35] | 78 | 250-320 | 0.0-0.1 |

V. Partie 2: Résultats et discussion

V.1. Application au n-butane

L'application du modèle du crossover au n-butane a abouti à la détermination d'une équation d'état qui contient une combinaison de paramètres dépendants de la substance.

Dans ce travail, nous avons adopté les paramètres critiques fixés par Goodwin [16]. L'équation d'état du n-butane est composée de paramètres cités précédemment dans le chapitre I (partie 2). Il est à noter que ces paramètres ont été déterminés par l'ajustement des données expérimentales (P, ρ, T) proposées par Beattie et son équipe [10, 21]. Au début, nous avons sélectionné plusieurs séries de mesures présentées par des différents auteurs: Beattie et ses collaborateurs [10, 21], Kay [11] et Miyamoto et Watanabe [26] couvrant ainsi la région critique et celle classique. En analysant ces données, nous avons éliminé les mesures de Miyamoto et Watanabe, car la majorité des points ont été mesurés à des pressions très élevées ($9.0\text{MPa} \leq P \leq 69\text{MPa}$), donc au-delà de la validité de notre modèle.

Nous avons adopté les mesures de Beattie et al [10, 21] bien que le choix s'est porté sur les paramètres critiques de Goodwin [16] vu que ces paramètres sont les plus récents et en plus ont été validés par d'autres chercheurs [12, 14, 15] (voir Tableau V-2).

Pour établir une équation d'état fondamentale capable de décrire le comportement des propriétés thermodynamiques du n-butane, nous avons besoin des données expérimentales calorifiques, telles que la chaleur spécifique isochorique C_v , isobarique C_p ou la vitesse du son C_s qui couvrent la région critique. La littérature n'a fait allusion à aucune référence quant à l'existence de données expérimentales calorifiques qui peuvent satisfaire nos intérêts de calcul.

V.2. Résultats et discussion

V.2.1. Comparaison avec des données expérimentales (P, ρ, T)

La comparaison des déviations des pressions expérimentales (P, ρ, T) rapportées par Beattie et son équipe [9, 21] à celles calculées par le modèle du crossover sont présentées sur la Figure (IV-1).

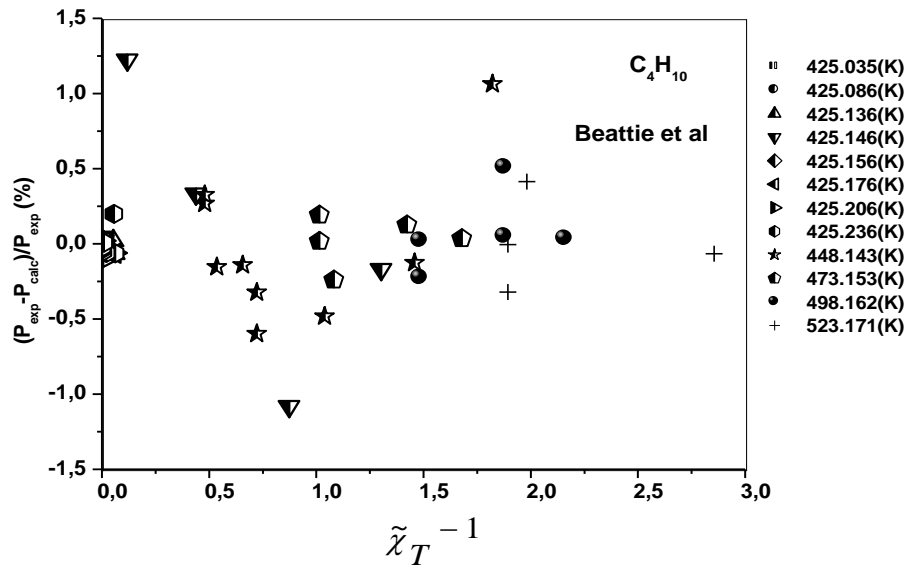


Figure V-1: Déviation relative des valeurs expérimentales de pression obtenues par Beattie et al [10, 21] et celles calculées à partir du modèle du crossover. Les déviations sont rapportées en fonction de l'inverse de la susceptibilité.

Nous présentons le domaine de validité de l'équation proposée par notre modèle:

Dans un intervalle de l'inverse de la susceptibilité:

$$\tilde{\chi}_T^{-1} \leq 2.5 \quad (\text{V}, 1)$$

Avec une plage de températures définie par:

$$425 \text{ K} \leq T \leq 523.2 \text{ K} \quad (\text{V}, 2)$$

et une plage de masses volumiques définie par:

$$120 \text{ Kg/m}^3 \leq \rho \leq 282 \text{ Kg/m}^3 \quad (\text{V}, 3)$$

L'ajustement des données de Beattie [9, 21], nous a permis d'obtenir des déviations de pressions $\Delta P = (P_{\text{exp}} - P_{\text{cal}}) / P_{\text{exp}}$ (%) définit par une différence de pourcentage entre les valeurs expérimentales des pressions et celles calculées à partir du modèle, avec une valeur moyenne (AAD) $\Delta P = 0.0011\%$, et un maximum d'une valeur de 1.31 %. Les déviations étalées dans l'intervalle de $0 \leq \tilde{\chi}_T^{-1} \leq 2.5$ sont représentées sur la Figure (V-1).

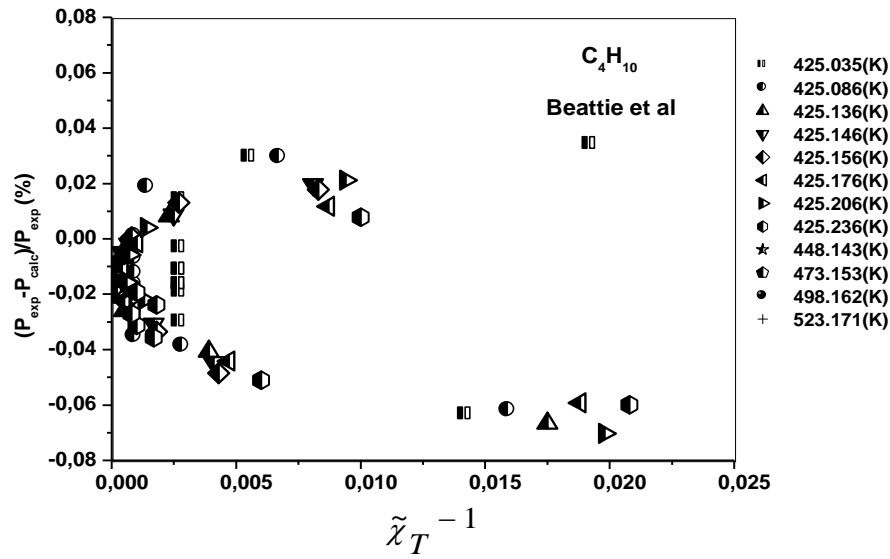


Figure V-1-1: Déviation relative des valeurs expérimentales de pression obtenues par Beattie et al [10, 21] et celles calculées à partir du modèle du crossover. Les déviations sont rapportées en fonction de l'inverse de la susceptibilité lorsque $\tilde{\chi}_T^{-1} \leq 0.025$.

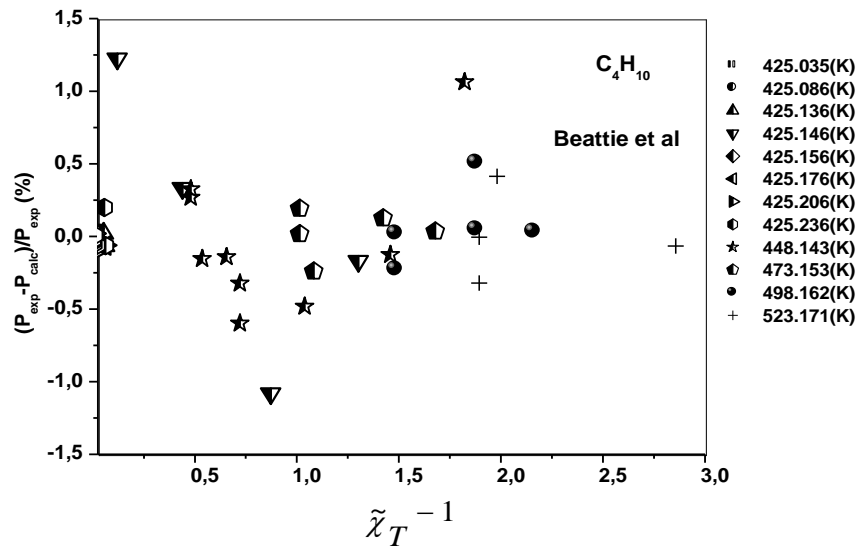


Figure V-1-2: Déviation relative des valeurs expérimentales de pression obtenues par Beattie et al [10, 21] et celles calculées à partir du modèle du crossover. Les déviations sont rapportées en fonction de l'inverse de la susceptibilité lorsque $0.025 \leq \tilde{\chi}_T^{-1} \leq 2.5$.

Nous observons une concentration de points autour de la région critique ($\tilde{\chi}_T^{-1} \rightarrow 0$). Afin de mieux visualiser les déviations, nous avons élargi l'échelle, ce qui nous a permis d'obtenir la Figure (V-1-1) à $\tilde{\chi}_T^{-1} \leq 0.025$ et la Figure (V-1-2) à $0.025 \leq \tilde{\chi}_T^{-1} \leq 2.5$.

VI.2.2. Comparaison des propriétés calorifiques

VI.2.2.1. Données expérimentales de la chaleur spécifique isochorique C_v

Puisqu'il n'existe pas de données expérimentales de la chaleur spécifique isochorique autour du point singulier relatives au n-butane, nous ne pouvons pas formuler une équation fondamentale liée au n-butane. Par le biais de notre modèle, nous avons prédit les valeurs des C_v après avoir calculé les amplitudes critiques qui entrent dans la prédiction de cette propriété thermodynamique: A^+ comme étant l'amplitude critique en-dessous du point critique amplitude et A^- comme étant l'amplitude critique au-dessus du point critique en utilisant les équations d'échelles suivantes:

$$A^+ / A^- = 0.5 \quad (\text{V}, 4)$$

$$\tilde{C}_v / \tilde{T}^2 \rightarrow \frac{A^+}{\alpha} (\Delta\tilde{T})^{-\alpha} \quad M = 0, T \rightarrow T_c^+ \quad (\text{V}, 5)$$

$$\tilde{C}_v / \tilde{T}^2 \rightarrow \frac{A^-}{\alpha} (\Delta\tilde{T})^{-\alpha} \quad M = M_{cxe}, T \rightarrow T_c^- \quad (\text{V}, 6)$$

Les valeurs de la chaleur spécifique isochorique C_v calculées par le modèle du crossover à la masse volumique critique $\rho_c = 227.85 \text{ Kg/m}^3$ et dans un intervalle de températures restreint autour du point critique, sont présentées au Tableau (V-7). Nous avons tracé à cet effet, le graphe C_v en fonction de la température sur la Figure (V-2).

Tableau V-7: Chaleur spécifique isochorique C_v calculée pour le n-butane à $\rho = \rho_c$.

| T (K) | C_v (J/mol/K) |
|---------|-----------------|
| 420 | 73,03 |
| 421 | 74,68 |
| 422 | 77,02 |
| 424 | 86,06 |
| 425,035 | 109,99 |
| 425,086 | 116,65 |
| 425,136 | 131,81 |
| 425,146 | 139,75 |
| 425,156 | 160,40 |
| 425,159 | 187,26 |
| 425,176 | 68,97 |
| 425,206 | 61,31 |
| 425,236 | 58,32 |
| 448,143 | 31,13 |
| 473,153 | 28,87 |
| 498,162 | 27,73 |
| 523,171 | 26,99 |

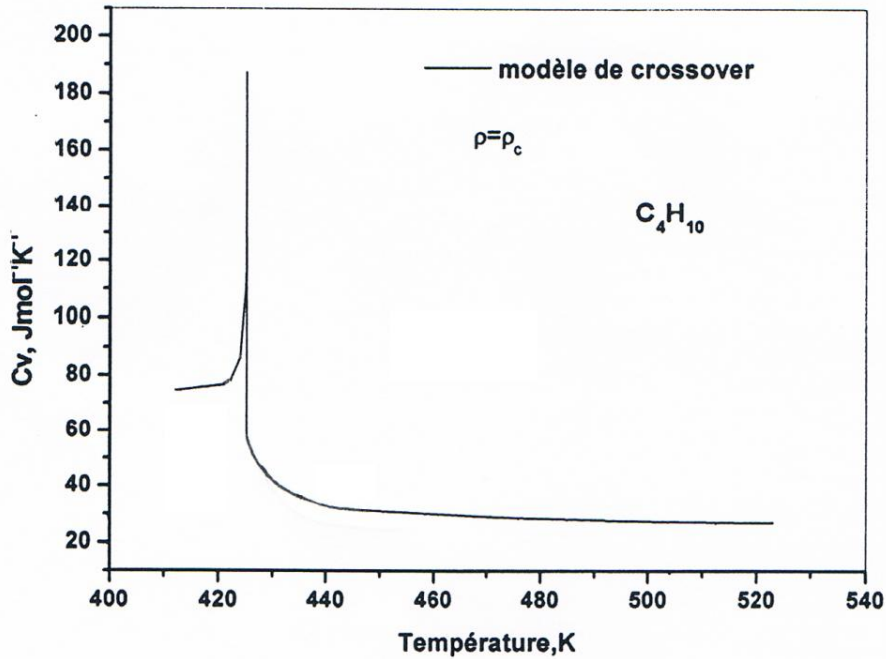


Figure V-2: Chaleur spécifique isochorique du n-butane prédite par le modèle du crossover. La Figure (V-2) présente une allure type de la chaleur spécifique à volume constant dans la région critique avec un pic maximal à la température critique. Cette allure montre une autre fois la fiabilité de l'équation d'état du n-butane comme prédit par le modèle du crossover.

❖ Les paramètres de l'équation d'état du n-butane sont rapportés dans le Tableau (V-7):

Tableau V-8: Paramètres dépendants du système liés au n-butane

| | | |
|---|---------------------------|----------------------------------|
| Paramètres critiques | $T_c = 425.16 \text{ K}$ | $\rho_c = 227.85 \text{ Kg/m}^3$ |
| | $P_c = 3.796 \text{ MPa}$ | |
| Paramètres d'échelles | $c = -0.1702$ | $c_t = 2.701$ |
| | $c_\rho = 2.175$ | |
| Paramètres de crossover | $\bar{u} = 0.34713$ | $\Lambda = 2.4548$ |
| Paramètres classiques | $a_{05} = -5.069$ | $a_{06} = 9.173$ |
| | $a_{14} = 1.393$ | $a_{22} = -0.078$ |
| Paramètres de pression analytiques | $\tilde{A}_0 = -1$ | $\tilde{A}_1 = -6.2701$ |
| | $\tilde{A}_2 = 11.5549$ | $\tilde{A}_3 = -62.21$ |
| | $\tilde{A}_4 = 14.2156$ | $d_1 = -0.2383$ |

V.3. Amplitudes et rapports entre amplitudes

Les valeurs des amplitudes critiques calculées par le modèle du crossover pour le n-butane sont: $A^+ = 2.47$, $\Gamma^+ = 0.051$, $B = 1.54$, $\xi_0 = 0.143$ nm.

Les valeurs de quelques amplitudes critiques publiées par Kiselev et ces collaborateurs sont de l'ordre de $A^+ = 2.86$, $B = 1.71$ [36], elles sont assez proches à celles calculées par le modèle. Les valeurs des amplitudes critiques A^+ , Γ^+ , B , D et ξ_0 du n-butane sont représentées dans le Tableau (V-8).

Tableau V-9: Amplitudes critiques du n-butane

| A^+ | Γ^+ | B | D | $A^+\Gamma^+ / B^2$ | $\Gamma^+DB^{\delta-1}$ | ξ_0 (nm) |
|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|---------------------|-------------------------|--------------------|
| 2.470 ^a | 0.051 ^a | 1.540 ^a | 2.890 ^a | 0.053 ^a | 0.800 ^a | 0.143 ^a |
| 2.860 ^b | | 1.710 ^b | | | | |
| | | 1.585 ^c | | | | |
| | | 1.641 ^d | | | | |

^a: Ce présent travail, ^b: Kiselev et al. [36], ^c: Le Neindre e al. [18], ^d: Moldover [37].

V.4. Conclusion

Nous avons réussi d'établir une équation d'état capable d'interpréter le comportement des propriétés thermodynamique du n-butane. Nous avons fixé les paramètres de cette équation par l'ajustement des données expérimentales (P , ρ , T) rapportées par Beattie et al [9, 21]. Une équation valable dans un intervalle considéré [relations (V, 1),(V, 2) et (V, 3)].

La fiabilité du modèle appliqué et traduite par l'obtention des valeurs de déviations des pressions minimales exprimées en pourcentage $\Delta P = (P_{\text{exp}} - P_{\text{cal}}) / P_{\text{exp}}$ (%), avec une valeur moyenne $\Delta P = 0.0011$ %, et un maximum d'une valeur de 1.31 % (Figure V-1).

Nous n'avons pas pu déterminer une équation fondamentale pour le n-butane. Nous n'avons pas trouvé dans la littérature de mesures expérimentales de la chaleur spécifique isochorique C_v et de la chaleur spécifique isobarique C_p qui couvrent la région singulière.

Nous avons réussi à prédire les valeurs de la chaleur spécifique isochorique C_v au voisinage de la région critique dans l'intervalle de validité de l'équation d'état, après avoir calculé les valeurs amplitudes critiques liées au n-butane qui sont en accord avec celles trouvées dans la littérature; en particulier, les amplitudes liées à cette propriété thermodynamique A^+ et A^- . Le résultat est illustré par la Figure (V-2).

Bibliographie

- [1] M. Lanza, P. M. Ndiaye, F. W. Tavares, D. Oliveira, C. Dariva, J. V. Oliveira, Phase Behavior of Castor oil in Compressed n-Propane and n-Butane, *J. Sup. Flu.* 34 (2005) 215–221.
- [2] R. T. Kurnik, A. J. Barduhn, Thermodynamic Properties of Normal Butane at Refrigeration Temperatures, *Desalination*, 26 (1978) 211-283.
- [3] V. Saraf, E. Kiran, Supercritical Fluid-Polymer Interactions : Phase Equilibrium Data for Solution of Polystyrenes in n-Butane and n-Pentane, *Polymer*, 29 (1988) 2061-2065.
- [4] H. Miyamoto, M. Uematsu, Measurements of Vapor Pressures and Saturated-Liquid Densities for N-Butane at T = (280 to 424) K, *J. Chem. Thermodynamics*, 39, 5 (2007) 827–832
- [5] A. S. Teja, A. Singh, Equation of State for Ethane, Propane and n-Butane, *Cryogenics*, 17, 11 (1977) 591-596.
- [6] B. A. Younglove, J. F. Ely, Thermophysical Properties of Fluids. II. Methane, Ethane, Propane, Isobutane, and Normal Butane, *J. Phys. Chem., Ref. Data*, 16, 4 (1987) 577–798.
- [7] H. Miyamoto, K. Watanabe, Thermodynamic Property Model for Fluid-Phase n-Butane *Int. J. Thermophys.*, 22, 2 (2001) 459–475.
- [8] R. Span, W. Wagner, Equations of State for Technical Applications. II. Results for Nonpolar Fluids, *Int. J. Thermophys.*, 24, 1 (2003) 41–109.
- [9] J. F. Estela-Urbe, An improved Helmholtz energy model for non-polar fluids and their Mixtures. Part 1: Application to non-Polar Pure Fluids, *Fluid Phase Equilibria*, 350 (2013) 1–12.
- [10] J. A. Beattie, G. L. Simard, G. -J. Su, The Vapor Pressure and Critical Constants of Normal Butane, *J. Am. Chem. Soc.*, 61, 1 (1939) 24–26.
- [11] W. B. Kay, Pressure-Volume-Temperature Relations for n-Butane, *Ind. Eng. Chem.*, 32, 3 (1940) 358–360.
- [12] K. A. Kobe, R. E. Lynn, The Critical Properties of Elements and Compounds, *Chem. Rev.*, 52, 1 (1953) 117-236.
- [13] J. F. Connolly, Ideality of n-Butane: Isobutane Solutions, *J. Phys. Chem.*, 66, 6 (1962) 1082-1086.
- [14] A. P. Kudchadker, G. H. Alani, B. Zwolinski, Critical Constants of Organic Substances, *Chem. Rev.*, 68, 6 (1968) 659-735.

- [15] T. R. Das, C. O. Reed, P. T. Eubank, PVT [Pressure-Volume-Temperature] Surface and Thermodynamic Properties of Butane, *Chem. Eng. Data*, 18, 3 (1973) 244-253.
- [16] R. D. Goodwin, Isobutane: Provisional Thermodynamic Functions from 114 to 700 K at Pressures to 700 bar, *Natl. Bur. Stand. (US) Int. Rep.*, (1979) 79-1621.
- [17] H. Kratzke, E. Spilling, S. Muller, Thermodynamic Properties for n-Butane 1. The Vapor Pressure of Liquid n-Butane, *J. Chem. Thermodyn.*, 14, 12 (1982) 1175–1181.
- [18] B. Le Neindre, Y. Garrabos, Scaled Equations for the Coexistence Curve, the Capillary Constant and the Surface Tension of *n*-Alkanes, *Fluid Phase Equilibria*, 198, 2 (2002) 165–183.
- [19] D. Broseta, Y. Melean, C. Miqueu, Parachors of Liquid/Vapor Systems: A Set of Critical Amplitudes, *Fluid Phase Equilibria*, 233, 1 (2005) 86–95.
- [20] I. S. Yeo, K. H. Lim, An Extended Critical-Scaling Equation with a Nonlinear Order Parameter and its Use for the Fits to Vapor/Liquid Equilibria, *J. Ind. Eng. Chem.*, 20, 5 (2014) 2984–2991.
- [21] J. A. Beattie, G. L. Simard, G. -J. Su, The Compressibility of and an Equation of State for Gaseous Normal Butane, *J. Am. Chem. Soc.*, 61, 1 (1939) 26–27.
- [22] R. H. Olds, H. H. Reamer, B. H. Sage, W. N. Lacey, Phase Equilibria in Hydrocarbon Systems. Volumetric Behavior of n-Butane, *Ind. Eng. Chem.*, 36, 3 (1944) 282-283.
- [23] W. M. Haynes, Measurements of Densities and Dielectric Constants of Liquid Normal Butane from 140 to 300 K at Pressures to 35 MPa, *J. Chem. Thermodyn.*, 15, 9 (1983) 801-805.
- [24] E. Kiran, Y. L. Sen, High-Pressure Viscosity and Density of *n*-alkanes, *Int. J. Thermophys.* 13, 3 (1992) 411–441.
- [25] D. Gupta, P. T. Eubank, Density and Virial Coefficients of Gaseous Butane from 265 to 450 K at Pressures to 3.3 MPa, *J. Chem. Eng. Data*, 42, 5 (1997) 961–970.
- [26] H. Miyamoto, K. Watanabe, Thermodynamic Property Model for Fluid-Phase n-Butane, *Int. J. Thermophys.*, 22, 2 (2001) 459–475.
- [27] S. Glos, R. Kleinrahm, W. Wagner, Measurement of the (*P, ρ, T*) Relation of Propane, Propylene, n-Butane, and Isobutane in the Temperature Range from (95 to 340) K at Pressures up to 12MPa Using an Accurate Two-Sinker Densimeter, *J. Chem. Thermodyn.*, 36, 12 (2004) 1037–1059.

- [28] H. Miyamoto, M. Uematsu, (P, ρ, T) Properties for n-Butane in the Temperature Range from 280 K to 380 K at Pressures up to 200 MPa, *J. Chem. Thermodyn.*, 39, 4 (2007) 588–593.
- [29] H. Miyamoto, M. Uematsu, Measurements of vapour pressures and saturated-liquid densities for n-Butane at $T = (280 \text{ to } 424) \text{ K}$, *J. Chem. Thermodyn.*, 39, 5 (2007) 827–832
- [30] Y. Kayukawa, M. Hasumoto, Y. Kano, K. Watanabe, Liquid-Phase Thermodynamic Properties for Propane (1), n-Butane (2), and Isobutane (3), *J. Chem. Eng. Data*, 50, 2 (2005) 556-564.
- [31] J. W. Magee, T. O. D. Lüddecke, Molar Heat Capacity at Constant Volume of n-Butane at Temperatures from 141 to 342 K and at Pressures to 33 MPa *Int. J. Thermophys.*, 19, 1 (1998) 129–144.
- [32] B. H. Sage, D. C. Webster, Phase Equilibrium in Hydrocarbon Systems, Isobaric Heat Capacity of Gaseous Propane, N-Butane, Isobutane, and n-Pentane., W. N. Lacey, *Ind. Eng. Chem.*, 29 (1937) 1309-1314.
- [33] B. P. Dailey, W. A. Felsing, Heat Capacities of and Hindered Rotation in n-Butane and Isobutane, *J. Am. Chem. Soc.*, 65, 1 (1943) 44–46.
- [34] R. Niepmann, Thermodynamic Properties of Propane and Butane, 2. Speeds of Sound of Liquid up to 60MPa, *J. Chem. Thermodyn.*, 16, 9 (1984) 851–860.
- [35] M. B. Ewing, A. R. H. Goodwin, M. L. McGlashan, J. P. M. Trusler, Thermophysical Properties of Alkanes from Speeds of Sound Determined Using a Spherical Resonator 2. n-Butane, *J. Chem. Thermodyn.*, 20, 1 (1988) 243–256.
- [36] S. B. Kiselev, J.C. Rainwater, M. L. Huber, Binary Mixtures in and Beyond the Critical Region: Thermodynamic Properties, *Fluid Phase Equilib.*, 150/151 (1998) 469–478.
- [37] M. R. Moldover, Interfacial Tension of Fluids Near Critical Points and Two-Scale-Factor Universality, *Phys. Rev. A*, 31, 2 (1985) 1022–1033.

Chapitre VI

Application au n-pentane

VI. Partie 1: Equations d'état et données expérimentales

VI.1. Introduction

Le n-pentane est le cinquième composé du groupe des alcanes de la famille des hydrocarbures, sa formule générale est C_5H_{12} de masse molaire $M=72.0924$ g/mol; c'est un liquide incolore, d'odeur caractéristique aux conditions normales. Il est classé comme étant un alcane léger dans son état gazeux, et lourd dans son état liquide ou solide. C'est une substance importante dans l'industrie vue qu'elle représente la base des substances pétrolières et du gaz naturel [1]. Le n-pentane supercritique est utilisé:

- Dans les procédés d'extraction et de séparation dans l'industrie chimique [2].
- Dans le domaine pétrochimique, pour l'extraction des huiles lourdes de grande qualité, tel que le bitume [3].

En plus, à l'état liquide, le n-pentane est utilisé :

- Comme solvant en chromatographie et pour les réactions chimiques organiques et biochimiques [4].
- Comme additif au fluide frigorigène [2].
-
- ❖ Il est nécessaire de connaître les paramètres physico-chimiques afin de comprendre le comportement thermodynamique du n-pentane, nous en citons quelques propriétés dans le tableau suivant:

Tableau VI-1: Propriétés physico-chimiques du n-pentane

| Propriété physico-chimique | Valeur |
|---------------------------------|-----------------------------|
| Température de fusion | 144.15 K |
| Température d'ébullition | 237.09 |
| Chaleur latente de fusion | 80.193 kJ/kg |
| Chaleur latente de vaporisation | 385.71 kJ/kg |
| Température critique | 425.13 K |
| Pression critique | 3.79 MPa |
| Masse volumique critique | 228.0 kg/m ³ |
| Viscosité (à 273.15 K) | 2.29 10 ⁻⁴ Poise |
| Viscosité (à 273.15 K) | 14.00 Mw/MK |

VI.2. Equations d'état du n-pentane

Dans les années soixante dix du siècle dernier, Teja et Singh [1] ont élaboré une équation d'état qui détermine les propriétés thermodynamiques du n-pentane, de l'éthane, du n-propane et du n-butane (nous l'avons déjà évoquée dans le chapitre III).

Dans la même période, des revues de grandes notoriétés [5, 6] ont traité les résultats expérimentaux disponibles à l'époque [7-12]. Ces travaux proposaient ainsi deux équations d'états et des tables de propriétés thermodynamiques du n-pentane. La première revue [5] donne une équation qui couvre une large plage de températures T allant de 220 K à 580 K et une pression P supérieur à 40 MPa. Tandis-que la deuxième revue [6] s'est intéressée seulement à la phase supercritique ($T \geq T_c$). De grandes différences ont été observées dans l'évolution des propriétés calorifiques obtenues de la substance.

En 1979, Gehrig et Lentz [11] ont proposé une équation d'état par la mesure de $P(V, T)$ à des pressions élevées couvrant ainsi une plage délimitée par des pressions de 5 MPa à 250 MPa et des températures de 313 K à 643 K.

En 1976, Wagner [13, 14] a validé une équation d'état qui donne une bonne représentation des propriétés thermodynamiques de l'argon, l'azote et l'eau (l'équation type Wagner). Kratzke [12] a appliqué cette dernière sur le n-pentane afin d'obtenir une équation d'état, qui détermine le comportement des propriétés thermodynamiques de cette substance dans la région classique.

En 1990, Grigoryev et al [15] ont élargi la banque des données liée au n-pentane après avoir calculé les chaleurs spécifiques isobariques au voisinage de la région critique. Ces deux auteurs ont présenté une équation d'état unifiée qui décrit les propriétés thermodynamiques du n-pentane.

En 1999, Ratanapisit et Ely [17] ont mis au point une équation d'état modifiée avec 32 termes types Benedict-Webb-Rubin (MBWR32). Elle est basée sur des données expérimentales couvrant un intervalle de température de 173K à 573 K et des pressions qui atteignent 284 MPa.

Enfin, en 2013, Estela-Uribe [18] a proposé une équation d'état paramétrique basée sur le modèle de l'énergie libre de Helmholtz afin de prédire les propriétés thermodynamiques des fluides non- polaires et leurs mélanges.

VI.3. Données expérimentales du n-pentane

VI.3.1. Paramètres critiques

Pour construire une équation d'état significative au n-pentane, Teja et Singh ont fixé les paramètres critiques [1]; Kratzke aussi s'est intéressé à cette substance en donnant une valeur de la masse volumique critique différente de celle de Teja et Singh [19, 20].

Par la suite Grigoryev et son équipe [15] ont mesuré ces constantes critiques pour la détermination des propriétés thermodynamiques du n-pentane. Une année plus tard, Kurumov et Grigoryev [21] ont refait ces mesures afin d'établir une équation d'état généralisée pour les n-alcane (méthane jusqu'au n-nonane).

Plusieurs valeurs de pression, de masse volumique et de température critiques P_c , ρ_c et T_c sont proposées dans la littérature. Les valeurs de ces paramètres sont récapitulées dans le tableau suivant:

Tableau VI-2: Paramètres critiques du n-pentane

| T_c (K) | P_c (MPa) | ρ_c (Kg / m ³) | Auteurs | Références |
|-----------|-------------|---------------------------------|------------------------|------------|
| 469.78 | 3.7500 | 244.00 | Teja et Singh | [1] |
| 469.69 | 3.3638 | 232.00 | Kratzke | [19, 20] |
| 469.45 | 3.3550 | 237.30 | Grigoryev et al. | [15] |
| 469.55 | 3.3530 | 232.00 | Kurumov et Grigoryev | [21] |
| 469.70 | 3.7500 | 232.00 | Fransson et Opfell | [22, 23] |
| 469.70 | 3.3670 | 232.00 | Le Neindre et Garrabos | [24] |

VI.3.2. Données expérimentales (P , ρ , T)

Depuis le siècle dernier, le n-pentane été le centre d'intérêt de nombreux chercheurs, de par la disponibilité de données expérimentales considérables décrivant ses propriétés thermodynamiques.

En 1942, Sage [7] a été le premier à établir une série de données expérimentales du n-pentane dans un intervalle de température et de pression de $311\text{K} \leq T \leq 511\text{K}$ et de $0.1\text{MPa} \leq P \leq 69.0\text{MPa}$. Beattie en 1951 et 1952 [8, 9] a réalisé deux séries de données expérimentales entre $469\text{K} \leq T \leq 573\text{K}$ et $2.6\text{MPa} \leq P \leq 35.2\text{MPa}$. Une année plus tard, Canjar et al [10] ont mesuré les masses volumiques du n-pentane dans les domaines de température et de pression $498\text{K} \leq T \leq 573\text{K}$ et $2.2\text{MPa} \leq P \leq 21.6\text{MPa}$.

En outre, Gehrig et Lentz [11] ont réalisé des mesures à un intervalle de $313\text{K} \leq T \leq 643\text{K}$ et $5.0\text{MPa} \leq P \leq 250.0\text{MPa}$.

De même, Scaife et Lyons [25] ont effectué 121 mesures en dessous de la température critique de la substance, dans un intervalle de $248\text{K} \leq T \leq 373\text{K}$ et $7.4\text{MPa} \leq P \leq 284\text{MPa}$. D'un autre coté, Vasil'ev [26] a effectué des mesures dans un intervalle de $173\text{K} \leq T \leq 448\text{K}$ et $0.62\text{MPa} \leq P \leq 149\text{MPa}$.

En 1985, fut le tour de Kratzke [12] et son équipe en effectuant une série de mesures dans un intervalle de $238\text{K} \leq T \leq 574\text{K}$ et $0.8\text{MPa} \leq P \leq 60.6\text{MPa}$.

Au début des années quatre vingt dix, Kurumov et Grigoriev [21] ont réalisé une série de mesures expérimentales au voisinage de la région critique du n-pentane, 251 mesures dans un intervalle de $293\text{K} \leq T \leq 647\text{K}$ et $0.1\text{MPa} \leq P \leq 37.5\text{MPa}$.

En 1998, Abdulagatov [27] a effectué 15 mesures concernant la masse volumique de la substance pour une température constante ($T = 647\text{K}$) et à des pressions qui varient de 5 MPa à 37.5 MPa

En 2001, arrivant à des pressions élevées qui avoisinent 100MPa, Audonnet et son collaborateur [28] ont présenté des données entre $303\text{K} \leq T \leq 383\text{K}$ et $0.1\text{MPa} \leq P \leq 100\text{MPa}$. Les données expérimentales de (P, ρ, T) liées au n-pentane sont présentées dans le tableau suivant:

Tableau VI-3: Données expérimentales (P, ρ, T) du n-pentane

| Auteurs | Références | Nombres de données expérimentales | Intervalle de température (K) | Intervalle de pression (MPa) |
|----------------------|------------|-----------------------------------|-------------------------------|------------------------------|
| Sage et Lacey | [7] | 238 | 311–511 | 0.1–69.0 |
| Beattie et al. | [8] | 100 | 469–470 | 3.4 |
| Beattie et al. | [9] | 52 | 473–573 | 2.6–35.2 |
| Li et Canjar | [10] | 55 | 498–573 | 2.2–21.6 |
| Gehrig et Lentz | [11] | 105 | 313–643 | 5–250 |
| Scaife et Lyons | [25] | 121 | 248–373 | 7.4–284 |
| Vasil'ev | [27] | 242 | 173–448 | 0.62–149 |
| Kratzke et al. | [13] | 119 | 238–574 | 0.8–60.6 |
| Kurumov et Grigoriev | [22] | 251 | 293–647 | 0.1–37.5 |
| Abdulagatov et al. | [27] | 15 | 647 | 5.0–37.5 |
| Audonnet et Pádua | [28] | 40 | 303–383 | 0.1–100 |

VI.3.3. Données expérimentales de la chaleur spécifique isochorique C_v

D'après la littérature, et suite aux recherches que nous avons menées sur les propriétés calorifiques, nous avons constaté une absence des données expérimentales de la chaleur spécifique isochorique C_v relatives au n-pentane. Les seules données expérimentales existantes de la chaleur spécifique isochorique C_v du n-pentane ont été mesurées par Abdulagatov et al. [29] et sont présentées dans le tableau suivant:

Tableau VI-4: Données expérimentales de la chaleur spécifique isochorique C_v du n-pentane

| Auteurs | Références | Nombres de données expérimentales | Intervalle de température (K) | Intervalle de masse volumique (Kg/m^3) |
|--------------------|------------|-----------------------------------|-------------------------------|--|
| Abdulagatov et al. | [29] | 78 | 382-570 | $\rho_c = 232$ |

VI.3.4. Données expérimentales de la chaleur spécifique isobarique C_p

Ce n'est qu'au siècle dernier que les chercheurs se sont intéressés à la mesure de la chaleur spécifique isochorique C_p du n-pentane. Au début des années quatre-vingt du vingtième siècle, Hossenlopp et Scot [30] ont réalisé des mesures à de faibles pressions (0.02MPa – 0.2 MPa).

Grigoryev et ses collaborateurs [31] se sont également intéressés à cette substance. Ils ont réalisé une série de 49 données dans un intervalle de température $474\text{K} \leq T \leq 517\text{K}$ et un intervalle de pression de 3.7MPa – 5.0MPa.

Les données expérimentales de la chaleur spécifique isobarique C_p du n-pentane sont présentées dans le tableau suivant:

Tableau VI-5: Données expérimentales de la chaleur spécifique isobarique C_p du n-pentane

| Auteurs | Références | Nombres de données expérimentales | Intervalle de température (K) | Intervalle de pression (MPa) |
|--------------------|------------|-----------------------------------|-------------------------------|------------------------------|
| Hossenlopp et Scot | [30] | 40 | 298–523 | 0.02–0.2 |
| Grigoryev et al. | [31] | 49 | 474-517 | 3.7-5.0 |

VI.3.5. Données expérimentales de la vitesse du son C_s

En 1974, Belinskii et Ikramov [32] ont fait des investigations pour comprendre le comportement des paramètres acoustiques du n-pentane. Ils ont réalisé une série de données

expérimentales à de hautes pressions (1MPa – 100MPa) dans l'intervalle de température: $93\text{K} \leq T \leq 313\text{K}$.

A la fin des années quatre-vingt du vingtième siècle, Ewing et Goodwin [33] ont mesuré la vitesse du son dans le n-pentane dans la région classique en dessous de la température critique pour des basses pressions.

Lainez et ses collaborateurs [34] ont effectué 97 mesures expérimentales sur la vitesse du son C_s dans le n-pentane en dessous du point critique pour ($263\text{K} \leq T \leq 433\text{K}$) et pour une pression qui varie entre 0.6 MPa – 210 MPa.

Les données expérimentales de la vitesse du son C_s dans le n-pentane sont représentées dans le tableau suivant:

Tableau VI-6: Données expérimentales de la vitesse du son C_s dans le n-pentane

| Auteurs | Références | Nombres de données expérimentales | Intervalle de température (K) | Intervalle de pression (MPa) |
|----------------------|-------------------|--|--------------------------------------|-------------------------------------|
| Belinskii et Ikramov | [32] | 40 | 293-313 | 1-100 |
| Ewing et Goodwin | [33] | 58 | 270–330 | 0.01–0.1 |
| Lainez et al. | [34] | 97 | 263-433 | 0.6-210 |

VI. Partie 2: Résultats et discussion

VI.1. Application au n-pentane

L'application du modèle du crossover au n-pentane a abouti à la détermination d'une série de paramètres qui dépend du n-pentane (voir chapitre I, partie 2). L'équation d'état du n-pentane contient les paramètres critiques (P_c, ρ_c, T_c) mesurés par Kurumov et Grigoriev [21], nous avons choisi ces paramètres pour une raison de convenance, car nous avons utilisé les données expérimentales (P, ρ, T) élaborées par les mêmes auteurs [21] mesurées pour différents isochores. Après avoir analysé les données expérimentales collectées de la littérature. A cause de la région qui nous intéresse, nous avons sélectionné les mesures de Kurumov et Grigoriev [21]. Les incertitudes relatives aux valeurs expérimentales de la pression, de la masse volumique et de la température sont respectivement comme suite: $\sigma_p = 0.007$ MPa, $\sigma_\rho = 0.02$ Kg/m³, $\sigma_T = 0.001$ K [21].

En ce qui concerne les paramètres calorifiques, $\tilde{\mu}_j$, nous les avons déterminé à partir de l'ajustement des données expérimentales de la chaleur spécifique isochorique C_v de Abdulagatov et al [29] à $\rho = \rho_c$. Nous les avons comparés aux données expérimentales de la chaleur spécifique C_p rapportés par Grigoryev et al. [31] au long des différents isobares.

VI.2. Résultats et discussion

VI.2.1. Comparaison avec des données expérimentales (P, ρ, T)

Nous avons comparé les valeurs calculées par notre modèle du crossover aux données expérimentales [21], le résultat obtenu est présenté sur la Figure (VI-1). Le modèle du crossover a bien reproduit les mesures P, ρ, T de Kurumov Grigoriev [21] avec des déviations acceptables.

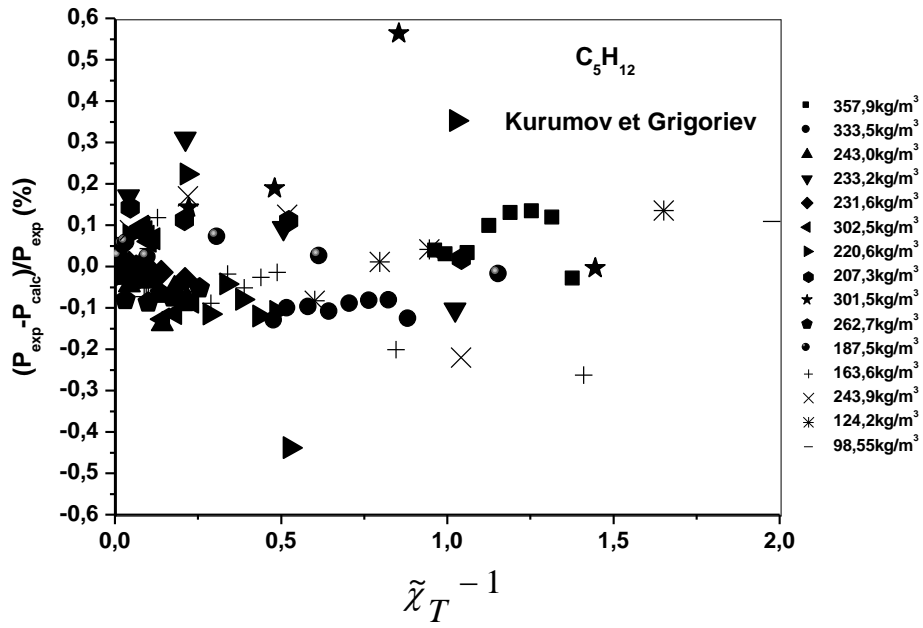


Figure VI-1: Déviation relative des valeurs expérimentales de pression obtenues par Kurumov et Grigoriev [21] et celles calculées à partir du modèle du crossover. Les déviations sont rapportées en fonction de l'inverse de la susceptibilité.

D'après la Figure (VI-1), le domaine de validité de l'équation déterminée par le modèle est comme suite:

Dans un intervalle de l'inverse de la susceptibilité:

$$\tilde{\chi}_T^{-1} \leq 2.0 \quad (\text{VI, 1})$$

Avec une plage de température définie par:

$$470\text{K} \leq T \leq 524\text{K} \quad (\text{VI, 2})$$

et une plage de masses volumiques définie par:

$$98.5 \text{ Kg/m}^3 \leq \rho \leq 358 \text{ Kg/m}^3 \quad (\text{VI, 3})$$

La Figure (VI-1) représente la déviation relative aux valeurs expérimentales de pression obtenues par Kurumov et Grigoriev [21] et celles calculées par le modèle de crossover. Ces déviations sont rapportées en fonction de l'inverse de la susceptibilité.

La déviation relative à la pression pour les données de Kurumov et Grigoriev [21], $\Delta P = (P_{\text{exp}} - P_{\text{cal}}) / P_{\text{exp}} \%$ par rapport à l'équation d'état fournit une valeur moyenne de déviation (AAD) $\Delta P = 0.0043\%$, avec un maximum de 0.56 %. Nous remarquons un nuage de point dans l'intervalle. Pour mieux visualiser les points, nous avons élargi l'échelle pour obtenir la Figure (VI-1-1) à $\tilde{\chi}_T^{-1} \leq 0.2$ et la Figure (VI-1-2) à $0.2 \leq \tilde{\chi}_T^{-1} \leq 2.5$.

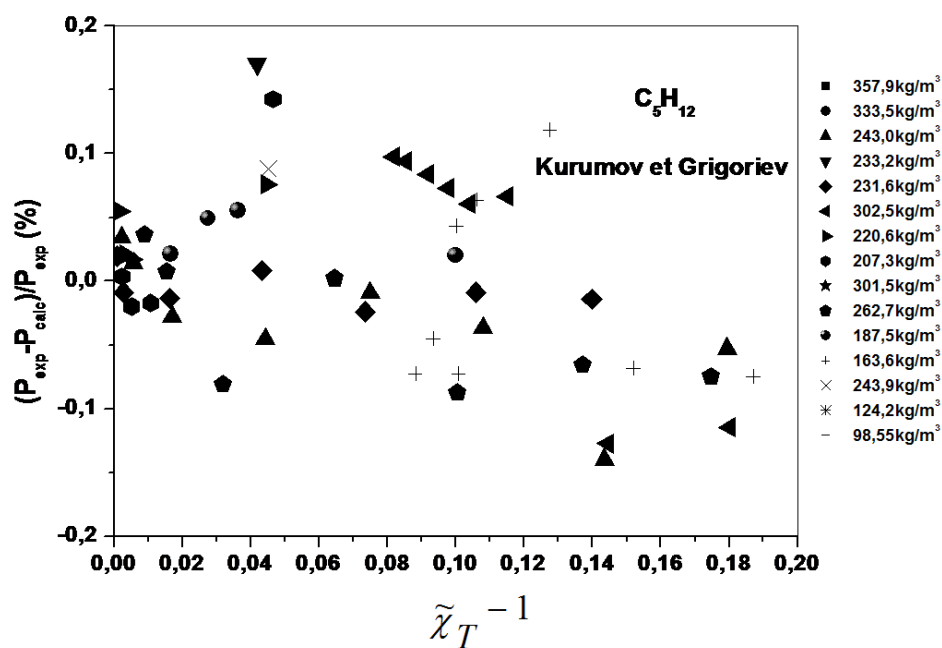


Figure VI-1-1: Déviation relative des valeurs expérimentales de pression obtenues par Kurumov et Grigoriev [21] et celles calculées à partir du modèle du crossover. Les déviations sont rapportées en fonction de l'inverse de la susceptibilité lorsque $\tilde{\chi}_T^{-1} \leq 0.2$.

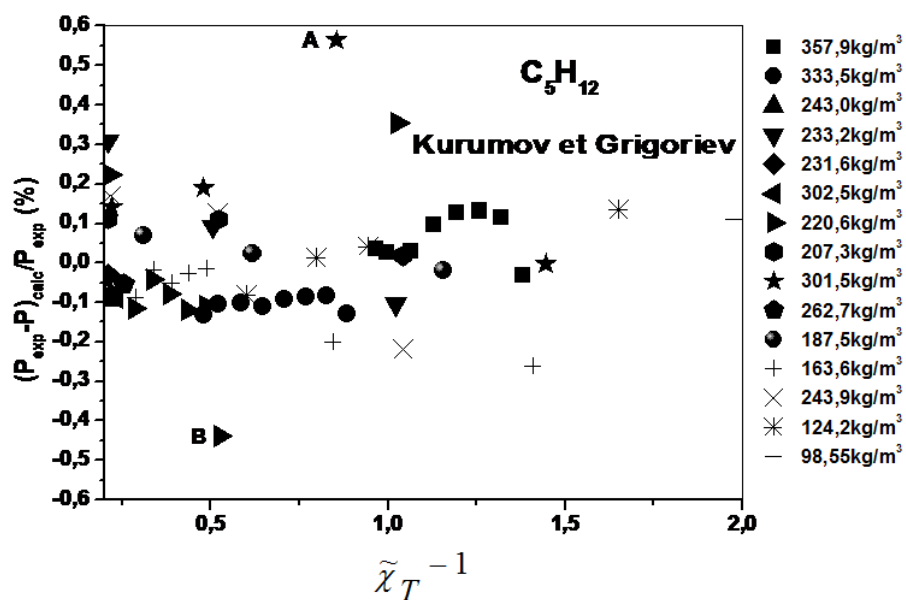


Figure VI-1-2: Déviation relative des valeurs expérimentales de pression obtenues par Kurumov et Grigoriev [21] et celles calculées à partir du modèle du crossover. Les déviations sont rapportées en fonction de l'inverse de la susceptibilité lorsque $0.2 \leq \tilde{\chi}_T^{-1} \leq 2.0$.

D'après la Figure (VI-1-1), nous remarquons que les déviations relatives calculés par le modèle sont limitées entre -0.2 % et 0.2 %, des déviations minimales par rapport à celles de la Figure (VI-1-2) [-0.6 % – 0.6 %].

Nous observons 2 points avec des déviations élevées par rapport aux autres points de la Figure (VI-1-2); à $\rho = 301.5 \text{ kg/m}^3$: A (0.8572, 0.5616) et masse volumique $\rho = 220.6 \text{ kg/m}^3$: B (0.5286, -0.4353), nous pouvons déduire que ces points sont aberrants. Si nous éliminons ces 2 points, l'intervalle du pourcentage de déviation des pressions sera limité par [-0.4% – 0.4%]. Ce résultat prouve bien la fiabilité du modèle du crossover pour pouvoir interpréter les données expérimentales utilisées.

VI.2.2. Comparaison des propriétés calorifiques

VI.2.2.1. Données expérimentales de la chaleur spécifique isochorique C_v

Nous avons fixé les paramètres calorifiques $\tilde{\mu}_2, \tilde{\mu}_3$ de la partie analytique de C_v , les valeurs trouvées sont tabulées dans le Tableau (VI-7). Ce résultat est calculé à partir d'un ajustement des données de la chaleur spécifique pour la masse volumique critique $\rho = \rho_c$ fournies par Abdulagatov et ses collaborateurs [29]. Les comparaisons des valeurs calculées par le modèle avec celles des données expérimentales de C_v de Abdulagatov et al [28] sont présentées sur la Figure (VI-2).

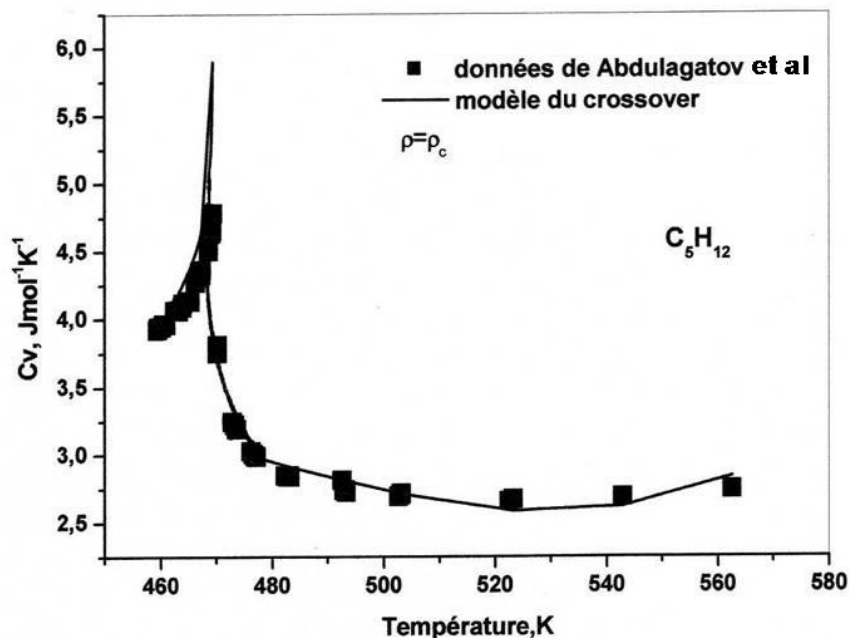


Figure VI-2: Chaleur spécifique isochorique du n-pentane. Représentation des données expérimentales obtenues par Abdulagatov et al [29]. La courbe représente les valeurs calculées.

La Figure (VI-2) montre l'allure de la chaleur spécifique C_v en fonction de la température à la masse volumique critique $\rho = \rho_c$, les points expérimentaux sont indiqués par un symbole (des carrés pleins), et les valeurs calculées par l'équation de crossover sont représentées par une courbe. L'allure de la courbe montre une assez bonne concordance entre les valeurs expérimentales et calculées d'un pic maximum commun à la température critique. Ce résultat traduit en fait l'efficacité et la fiabilité du modèle utilisé pour la prédiction des propriétés thermodynamiques.

VI.2.2.2. Données expérimentales de la chaleur spécifique isobarique C_p

Les données expérimentales de la chaleur spécifique isobarique C_p du n-pentane dans la région critique ont été rapportées par Grigoryev et son équipe. [31]. Ces données expérimentales de C_p ont été obtenues le long des isobares en fonction de la température. Le résultat est illustré sur la Figure (VI-3) qui représente les C_p en fonction des masses volumiques calculées par notre équation d'état.

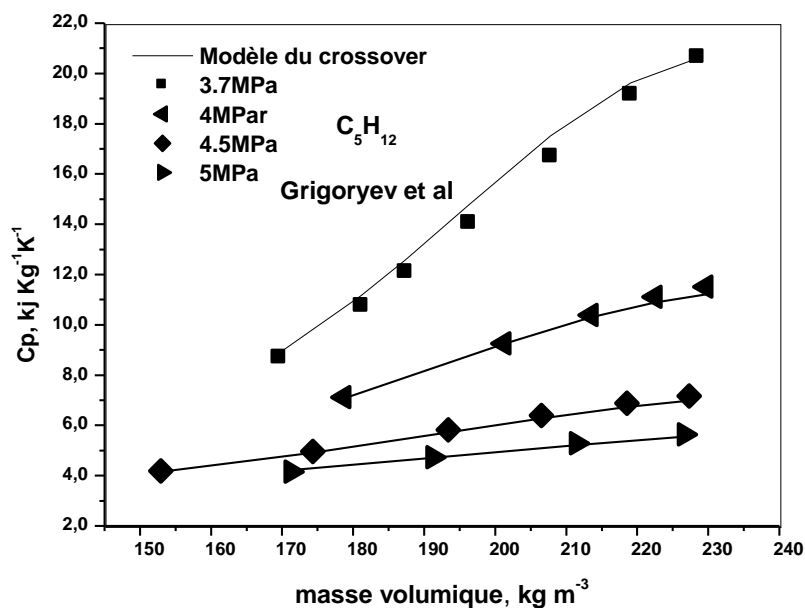


Figure VI-3: Comparaison des valeurs expérimentales de la chaleur spécifique isobarique rapportée par Grigoryev et al [31] en fonction des masses volumiques avec celles calculées à partir du modèle du crossover. Les symboles représentent les valeurs expérimentales et la courbe représente les valeurs calculées.

L'allure générale de la courbe est en forme de demi-cloche, les points expérimentaux sont indiqués par des symboles et les valeurs calculées par notre modèle sont représentées par une courbe.

Nous observons une certaine concordance entre les points expérimentaux et les courbes prédites par notre modèle, ce qui prouve la fiabilité du modèle du crossover.

Le tableau ci-dessous résume les différents paramètres ajustés à partir des différentes données expérimentales avec le modèle du crossover.

❖ Les paramètres dépendants du n-pentane sont présentés dans le tableau suivant:

Tableau VI-7: Paramètres dépendants du système liés au n-pentane

| | | |
|---|----------------------------|-------------------------------|
| Paramètres critiques | $T_c = 469.55 \text{ K}$ | $\rho_c = 232 \text{ Kg/m}^3$ |
| | $P_c = 3.353 \text{ MPa}$ | |
| Paramètres d'échelles | $c = -0.0014$ | $c_t = 3.2320$ |
| | $c_\rho = 2.1696$ | |
| Paramètres de crossover | $\bar{u} = 0.4547$ | $\Lambda = 3.2992$ |
| Paramètres classiques | $a_{05} = -0.4339$ | $a_{06} = 0.9400$ |
| | $a_{14} = -0.3519$ | $a_{22} = 0.0521$ |
| Paramètres de pression analytiques | $\tilde{A}_0 = -1$ | $\tilde{A}_1 = -6.2580$ |
| | $\tilde{A}_2 = 7.314$ | $\tilde{A}_3 = 5.7719$ |
| | $\tilde{A}_4 = -42.1551$ | $d_1 = -0.4812$ |
| Paramètres calorifiques | $\tilde{\mu}_2 = -50.1296$ | $\tilde{\mu}_3 = -71.9658$ |

VI.3. Amplitudes et rapport entre amplitudes

Les expressions relatives aux amplitudes critiques et les rapports d'amplitudes sont rapportées au chapitre I. Les valeurs des amplitudes critiques proposées par le modèle de crossover pour le n-pentane sont : $A^+ = 3.112$, $\Gamma^+ = 0.006$, $B = 1.40$, $\xi_0 = 0.246 \text{ nm}$. Ces valeurs sont en accord avec les valeurs de $A^+ = 3.27$ déduites par Grigoryev et al [31] de la mesure directe des données expérimentales de C_v de Abdullagatov et ces collaborateurs [29], de $\Gamma^+ = 0.09$, valeur calculée de la mesure directe des données expérimentales de (P, ρ, T) de Beattie [8, 9] et Kratzke [12], $B = 1.86$, cette amplitude est calculée de la mesure directe des données expérimentales de la chaleur spécifique isobarique C_p

de Grigoryev et son équipe [31]. La valeur de l'amplitude $\xi_0 = 0.254$ nm est aussi calculée par Grigoryev et al [31].

Les valeurs des amplitudes critiques A^+ , Γ^+ , B , D et ξ_0 de n-pentane sont représentées dans le Tableau (VI-8):

Tableau VI-8: Amplitudes critiques du n-pentane

| A^+ | Γ^+ | B | D | $A^+\Gamma^+ / B^2$ | $\Gamma^+DB^{\delta-1}$ | ξ_0 (nm) |
|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|---------------------|-------------------------|--------------------|
| 3.112 ^a | 0.060 ^a | 1.400 ^a | 5.180 ^a | 0.105 ^a | 0.435 ^a | 0.246 ^a |
| 3.270 ^b | 0.090 ^b | 1.860 ^b | 2.370 ^b | 0.882 ^b | 0.242 ^b | 0.254 ^b |

^a : Ce présent travail.

^b : Mesure directe de la chaleur spécifique isobarique C_p par Grigoryev et al. [30].

VI.4. Conclusion

Nous avons déterminé une équation d'état capable d'interpréter le comportement des propriétés thermodynamiques du n-pentane dans un intervalle de température et de masse volumique au voisinage de la région critique. Nous avons ajusté les données expérimentales (P, ρ, T) élaborées par Kurumov et Grigoriev [21], afin de fixer les paramètres de cette équation (voir Tableau VI-7). Nous avons obtenu des valeurs minimales de déviation des pressions avec valeurs moyenne de $\Delta P = 0.0043\%$, avec un maximum de 0.56 %. Le résultat est illustré par la Figure (VI-1).

Nous avons en plus déterminé une équation fondamentale par l'ajustement des données expérimentales de la chaleur spécifique pour la masse volumique critique $\rho = \rho_c$, fournies par Abdulagatov et al [29]. Cet ajustement nous a permis de fixer les paramètres calorifiques de la partie analytique de l'équation (voir Tableau VI-7). Ce résultat est représenté par la Figure (VI-2).

Nous avons procédé à une comparaison avec les données expérimentales de la chaleur spécifique isobarique C_p du n-pentane dans la région critique, rapportées par Grigoryev et al [31]. Cette comparaison est représentée par la Figure (VI-3), le modèle fournit des valeurs pour la chaleur spécifique isobarique qui sont en accord avec celles mesurées.

Nous avons calculé les valeurs des amplitudes critiques du n-pentane, ces valeurs concordent avec celles trouvées dans la littérature.

Les résultats obtenus montrent encore une fois la fiabilité du modèle du crossover.

Bibliographie

- [1] A. S. Teja, A. Singh, Equation of State for Ethane, Propane and n-Butane, *Cryogenics*, 17, 11 (1977) 591-596.
- [2] Tony Clifford, Fundamentals of Supercritical Fluids; Oxford University Press, New York (1989).
- [3] M. Al-Sabawi, D. Seth, T. de Bruijn, Effect of Modifiers in n-Pentane on Supercritical Extraction of Athabasca Bitumen, *F. Proc. Tech.*, 92 (2011) 1929-1938.
- [4] M. Hodulin, Z. Knez, D. Bauman, Concentration of Rosmarinic Acid with Supercritical Fluids, *Kem. Ind.*, 52, 9 (2003), 427 – 432.
- [5] K. E. Starling, Fluid Thermodynamic Properties for light Petroleum System (Gulf Publishing, Houston, Tex., (1973).
- [6] T. R. Das, G. O. Reed, P. T. Eubank, PVT Surface and Thermodynamic Properties of n-Pentane, *J. Chem. Eng. Data*, 22, 1 (1977) 3-9.
- [7] B. H. Sage, W. N. Lacey, Phase Equilibria in Hydrocarbon Systems. Thermodynamic Properties of n-Pentane, *Ind. Eng. Chem.*, 34, 6 (1942) 730–737.
- [8] J. A. Beattie, S. W. Levine, D. R. Douslin, The Vapor Pressure and Critical Constants of Normal Pentane, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 9 (1951) 4431–4432.
- [9] J. A. Beattie, S. W. Levine, D. R. Douslin, The Compressibility of and an Equation of State for Gaseous Normal Pentane, *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 19 (1952) 4478–4479.
- [10] K. Li, L. N. Canjar, Volumetric Behavior of Normal-Pentane, *Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.*, 7 (1953) 147–149.
- [11] M. Gehrig, H. Lentz, Values of $P(V,T)$ for n-Pentane in the Range 5 to 250 MPa and 313 to 643 K, *J. Chem. Thermodyn.*, 11, 3 (1979) 291–300.
- [12] H. Kratzke, S. Müller, M. Bohn, R. Kohlen, *Thermodynamic Properties of Saturated and Compressed Liquid n-Pentane*, *J. Chem. Thermodyn.*, 17, 3 (1985) 283–294.
- [13] W. Wagner, Eine Mathematisch Stotistische Methode zum Aujstellen Thermody namischer Gleichungen-gezeigt am Beispiel der D~pjd~ckkurve reiner j&d&r Stoffe. Fort. Ber. VDI-Z. (1974), Ser. 3, No. 39. Shortened English translation: A new Correlation Method for Thermodynamic Data-applied to the Vapor-Pressure Curve of Argon, Nitrogen, and Water. IUPAC Thermodynamic Tables Project Centre: London. (1976).
- [14] W. Wagner, J. Ewers, W. Pentermann, New Vapor-Pressure Measurements and a New

- Rational Vapour-Pressure Equation for Oxygen, *J. Chem. Thermodyn.*, 8, 11 (1976) 1049-1060.
- [15] B. A. Grigoryev, Y. L. Rastorguyev, D. S. Kurumov, A. A. Gerasimov, V. F. Kharin, S. A. Plotnikov, Thermodynamic Properties of n-Pentane, *Int. J. Thermophys.*, 11, 3 (1990) 487-502.
- [16] M. Benedict, G. B. Webb, L. C. Rubin, An Empirical Equation for Thermodynamic Properties of Light Hydrocarbons and their Mixtures. 1. Methane, Ethane, Propane and n-Butane, *J. Chem. Phys.*, 8, 4 (1940) 334-345.
- [17] J. Ratanapisit, J.F. Ely, Application of New, Modified BWR Equations of State to the Corresponding-States Prediction of Natural Gas Properties, *Int. J. Thermophys.*, 20, 6 (1999) 1721-1735.
- [18] J. F. Estela-Urbe, An Improved Helmholtz Energy Model for Non-Polar Fluids and their mixtures. Part 1: Application to non-polar pure fluids, *Fluid Phase Equilib.*, 350 (2013) 1–12.
- [19] H. Kratzke., Experimentelle Bestimmung der thermischen Zustandsgrößen von flüssigem Propan, n-Butan, n-Pentan. and Acetonitril bei Drucken bis 60 MPa, Dissertation Ruhr- Universität Bochum, (1983).
- [20] H. Kratzke, The Critical Constants of n-Pentane. *AIChE J*, 31, 4 (1985) 693–694.
- [21] D. S. Kurumov, B. A. Grigoriev, A Generalized Scaled Equation of State for n-Alkanes (Methane to n-Nonane) in the Critical Region, *Int. J. Thermophys.*, 12, 3 (1991) 549-562.
- [22] E. Fransson, A. Barreau, J. Vidal, Vapor-liquid Equilibrium in Binary Systems of n-Pentane + Chlorodifluoromethane or + 1,1-Difluoroethane, *J. Chem. Eng. Data*, 37, 4 (1992) 521-525.
- [23] J. B. Opfell, B. H. Sage, K. S. Pitzer, Application of Benedict Equation to Theorem of Corresponding States, *Ind. Eng. Chem.*, 48, 11 (1956) 2069-2076.
- [24] B. Le Neindre, Y. Garrabos, Scaled Equations for the Coexistence Curve, the Capillary Constant and the Surface Tension of n-Alkanes, *Fluid Phase Equilib.*, 198, 2 (2002) 165–183.
- [25] W. G. S. Scaife, C. G. R. Lyons, Dielectric Permittivity and PVT Data of Some

- n-Alkanes, *Proc. R. Soc. London A*, 370, 1741 (1980) 193-211.
- [26] Y. L. Vasil'ev, Observation of Density of Normal Pentane in Liquid Phase, *Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved. Neft. Gaz*, 27, 10 (1984) 57.
- [27] I. M. Abdulagatov, A. R. Bazaev, E. A. Bazaev, S. P. Khokhlachev, M. B. Siadakhmedova, A. E. Ramazanova, Excess, Partial, and Molar Volumes of *n*-Alkanes in Critical and Supercritical Water, *J. Sol. Chem.*, 27, 8 (1998) 731–753.
- [28] F. Audonnet, A. A. H. Pádua, Simultaneous Measurement of Density and Viscosity of *n*-Pentane from 298 to 383 K and up to 100 MPa Using a Vibrating-Wire Instrument, *Fluid Phase Equilib.*, 181, 1 (2001) 147–161.
- [29] I. M. Abdulagatov, S. B. Kiselev, L. N. Levina, Z. R. Zkayev, O. N. Mamchenkov, Experimental and Theoretical Studies of the Crossover Behavior of the Specific Heat $C_{v,x}$ of Ethane, Propane, and Their mixture at Critical Isochores, *Int. J. Thermophys.*, 17, 2 (1996) 423-440.
- [30] I. A. Hossenlopp, D. W. Scott, Vapor Heat Capacities and Enthalpies of Vaporization of Five Alkane Hydrocarbons, *J. Chem. Thermodyn.*, 13, 5 (1981) 415–421.
- [31] B. A. Grigoryev, Y. L. Rastorguyev, D. S. Kurumov, A. A. Gerasimov, V. F. Kharin, S. A. Plotnikov, Thermodynamic Properties of *n*-Pentane, *Int. J. Thermophys.*, 11, 3 (1990) 487-502.
- [32] B. A. Belinskii, S. K. Ikramov, Comprehensive Investigation of Acoustical Parameters, Viscosity, and Density of *n*-Pentane over A Wide Pressure *Sov. Phys. Acoust.*, 18 (1973) 300.
- [33] M. B. Ewing, A. R. H. Goodwin, J. P. M. Trusler, Thermophysical Properties of Alkanes From speeds of Sound Determined Using a Spherical Resonator 3. *n*-Pentane, *J. Chem. Thermodyn.*, 2, 8 (1989) 867–877.
- [34] A. Lainez, J. A. Zollweg, W. B. Streett, Speed-of-Sound Measurements for Liquid *n*-Pentane and 2,2-Dimethylpropane Under Pressure, *J. Chem. Thermodyn.*, 22, 10 (1990) 937-948.

Chapitre VII

Application au n-hexane

VII. Partie 1: Equations d'état et données expérimentales

VII. 1. Introduction

Le n-hexane est un alcane de la famille des hydrocarbures, sa formule générale est C_6H_{14} , de masse molaire $M= 86.177$ g/mol. Il se présente à l'état liquide aux conditions normales. C'est une substance clé dû à son importance technologique pour laquelle l'élaboration des tables de données de références est nécessaire. Cette substance est utilisée à l'état supercritique:

- Pour l'extraction d'huiles végétales comme le tournesol, soja, coton et lin [1-5].
- Comme un co-solvant pour la production du biocarburant à partir de différentes huiles tel que l'huile de palm [6].
- Pour Calibrer les instruments et les procédés de mesures à hautes températures [2].
- Comme un alcool dénaturant et un diluant de peinture [1].

Cet hydrocarbure est utilisé à l'état classique :

- Comme un agent nettoyant de textile, des meubles et dans l'industrie du cuir [1].
- Comme modèle pour le comportement des propriétés thermodynamiques d'autres liquides qui ne procèdent pas de fortes interactions intermoléculaires [2].

❖ Nous présentons au Tableau (VII-1) quelques propriétés physico-chimiques du n-hexane:

Tableau VII-1: Propriétés physico-chimiques du n-hexane

| Propriété physico-chimique | Valeur |
|-------------------------------------|-----------------------------|
| Température de fusion | 77.87 K |
| Température d'ébullition | 341.60 K |
| Chaleur latente de fusion | 149.93 kJ/kg |
| Chaleur latente de vaporisation | 336.71 kJ/kg |
| Température critique | 507.22 K |
| Pression critique | 3.03 MPa |
| Masse volumique critique | 233.60 kg/m ³ |
| Viscosité (à 273.15 K) | 3.20 10 ⁻⁴ Poise |
| Conductivité thermique (à 273.15 K) | 12.00 Mw/MK |

VII.2. Equations d'état du n-hexane

Divers types d'équations d'état analytiques non conventionnelles ont été développées pour décrire le comportement thermodynamique du n-hexane. Ces équations soulèvent un problème, qui consiste à ne prendre en considération que les fluctuations présentes dans la région critique. Parmi ces équations, nous citons celle formulée par Span et Wagner [7], et par Sun et Ely [8] qui ont proposé une équation d'état universelle pour l'application d'ingénierie aux fluides polaires et apolaires.

Une équation d'état du n-hexane dans la région critique est développée par Grigoryev et ses collaborateurs [9], suivie par une version plus raffinée par Kurumov et Grigoryev [10]. Ces deux équations sont basées essentiellement sur le modèle paramétrique. Ces deux formalismes représentent bien les propriétés thermodynamiques du n-hexane pour ses intervalles limités de température et masse volumique au voisinage du point critique. Grigoryev et Gerasimov [11] ont amélioré l'équation d'état du n-hexane proposé précédemment par Kurumov et Grigoryev [10]. L'équation fournie par Grigoryev et Gerasimov [11], prédit les propriétés thermodynamiques de la substance dans un intervalle plus large de température au voisinage du point critique. D'autre part, Kiselev et Ely [12] ont associé le formalisme du crossover qui a culminé par une équation appelée équation SAFT (CR SAFT) capable de décrire les propriétés thermodynamiques du n-hexane dans la région critique.

Après avoir proposé une équation d'état cubique [13], Kiselev et Ely ont apporté des modifications dans cette équation [13], pour les défaillances qu'ils ont constatées lors de l'extrapolation des propriétés (P , ρ , T) à des températures et des masses volumiques élevées, une deuxième version a été proposée [14].

En 2010, Abbaci et al [15] ont proposé une équation fondamentale intérimaire qui décrit les propriétés thermodynamiques du n-hexane au voisinage de la région critique.

Enfin, Ce travail présente une équation plus raffinée qui remédie à l'équation fondamentale intérimaire publiée auparavant par Abbaci et al [15] qui décrit les propriétés thermodynamiques du n-hexane [16]. L'équation d'état proposée dans ce présent travail couvre toujours un intervalle de températures et de masse volumique autour de la région critique qui peut aussi couvrir la région classique loin du point critique comme l'équation publiée précédemment [15]. Cependant, l'originalité de cette nouvelle équation [16] réside dans la disponibilité de nouvelles données qui n'étaient pas accessibles sur la banque de données la plus récente [20-33].

VII.3. Données expérimentales du n-hexane

VII.3.1. Paramètres critiques

Les paramètres critiques P_c , ρ_c et T_c du n-hexane sont proposés par Sage et Thodos [17, 18], puis par de Kurumov et Grigoryev [10, 28].

Les valeurs de ces paramètres sont représentées dans le tableau suivant:

Tableau VII-2: Paramètres critiques du n-hexane

| T_c (K) | P_c (MPa) | ρ_c (Kg/ m) ³ | Auteurs | Références |
|-----------|-------------|-------------------------------|------------------------|------------|
| 507.82 | 3.0340 | 233.18 | Sage et Thodos | [17, 18] |
| 507.20 | 3.0282 | 233.60 | Kurumov et Grigoryev | [10, 28] |
| 507.82 | 3.0180 | 234.04 | Le Neindre et Garrabos | [19] |

VII.3.2. Données expérimentales (P , ρ , T)

Vu l'intérêt industriel et économique porté à cette substance, une banque de donnée très importante a été consacrée au n-hexane et répertoriée par plusieurs centres de recherche [20-28]. En 1940, Kelso et Felsing ont été les premiers à réaliser des données expérimentales dans un intervalle de température $373\text{K} \leq T \leq 548\text{K}$ pour des pressions supérieures à la pression critique du n-hexane: $5.0\text{MPa} \leq P \leq 67.3\text{MPa}$ [20]. Pour de hautes pressions ($0.7 \text{ MPa} \leq P \leq 67.3\text{MPa}$). Stewart a élaboré des données dans un intervalle de températures $311\text{K} \leq T \leq 511 \text{ K}$ [21]. En dessous de la température critique du n-hexane, Kuss, Dymond, Kiran et Sauermann [22-25] ont proposé des séries de données expérimentales ($298\text{K} \leq T \leq 73\text{K}$), à hautes pressions ($0.1 \text{ MPa} \leq P \leq 564\text{MPa}$) et qui ne couvre pas la région critique. Cependant, Susnar [26] a proposé un isotherme ($T = 298\text{K}$) dans un intervalle de pressions de 0.1MPa à 34.6MPa. Tandis que Abdulagatov [27] a établi des données en dessus de la température critique du n-hexane ($643\text{K} \leq T \leq 648\text{K}$) pour des pressions de 5.0 MPa à 37.5 MPa.

Pour déterminer les propriétés thermodynamiques du n-hexane dans la région critique, nous avons choisi les données expérimentales établies par Kurumov et Grigoryev [28], une série de données importante qui couvre la région critique de la région classique, autour du point singulier jusqu'à la région supercritique ($310 \text{ K} \leq T \leq 663\text{K}$, $0.1 \text{ MPa} \leq P \leq 60.3 \text{ MPa}$).

Les données expérimentales (P, ρ, T) liées au n-hexane sont présentées dans le tableau suivant:

Tableau VII-3: Données expérimentales (P , ρ , T) du n-hexane

| Auteurs | Références | Nombres de données expérimentales | Intervalle de température (K) | Intervalle de pression (MPa) |
|----------------------|------------|-----------------------------------|-------------------------------|------------------------------|
| Kelso et Felsing | [20] | 61 | 373–548 | 0.6–31.6 |
| Stewart et al | [21] | 98 | 311–511 | 0.7–67.3 |
| Kuss et Taslimi | [22] | 24 | 298–353 | 0.1–196 |
| Dymond et Young | [23] | 31 | 298–373 | 0.1–564 |
| Kiran et Sen | [24] | 76 | 313–448 | 0.2–65.9 |
| Sauermann et al. | [25] | 78 | 263–473 | 0.1–49.8 |
| Susnar et al. | [26] | 51 | 294 | 0.1–34.6 |
| Abdulagatov et al. | [27] | 30 | 643–648 | 5.0–37.5 |
| Kurumov et Grigoryev | [28] | 152 | 310–663 | 1.6–60.3 |

VII.3.3. Données expérimentales de la chaleur spécifique isochorique C_v

Nous avons constaté une pénurie des données expérimentales de la chaleur spécifique isochorique du n-hexane dans la région critique. Amir Khanov a établi une série de données expérimentales [29] que nous avons exploitées pour déterminer les paramètres calorifiques $\tilde{\mu}_j$ et proposer une équation fondamentale qui décrit les propriétés thermodynamiques du n-hexane. Les données expérimentales de la chaleur spécifique isochorique C_v du n-hexane sont représentées dans le tableau suivant:

Tableau VII-4: Données expérimentales de la chaleur spécifique isochorique C_v du n-hexane

| Auteurs | Références | Nombres de données expérimentales | Intervalle de température (K) | Intervalle de masse volumique (Kg/m^3) |
|-------------|------------|-----------------------------------|-------------------------------|--|
| Amir Khanov | [29] | 459 | 70–410 | 62.5–473 |

VII.3.4. Données expérimentales de la chaleur spécifique isobarique C_p

Waddington et Douslin [30] ont été les premiers à s'intéresser au n-hexane, ils ont réalisé des expériences pour calculer la chaleur spécifique isobarique C_p dans la région classique en dessous de la température critique ($333\text{K} \leq T \leq 469\text{K}$) et pour de faibles pressions ($0.03 \text{ MPa} \leq P \leq 0.06 \text{ MPa}$).

En 1983, Gerasimov [31] a calculé la chaleur spécifique isobarique de la substance pour différentes températures dans la région critique et supercritique. ($472\text{K} \leq T \leq 622\text{K}$ -

3.003 MPa $\leq P \leq$ 4.003 MPa). Les données expérimentales de la chaleur spécifique isobarique C_p du n-hexane sont représentées dans le tableau suivant:

Tableau VII-5: Données expérimentales de la chaleur spécifique isobarique C_p du n-hexane

| Auteurs | Références | Nombre de données expérimentales | Intervalle de température (K) | Intervalle de pression (MPa) |
|-----------------------|------------|----------------------------------|-------------------------------|------------------------------|
| Waddington et Douslin | [30] | 11 | 333-469 | 0.03–0.06 |
| Gerasimov et al. | [31] | 173 | 472-622 | 3.103-4.003 |

VII.3.5. Données expérimentales de la vitesse du son C_s

Ce n'est qu'au début des années deux mille que les équipes de recherche ont songé à mesurer la vitesse du son dans le n-hexane et de ses dérivés [32, 33]. Ces données expérimentales sont récapitulées dans le tableau suivant:

Tableau VII-6: Données expérimentales de la vitesse du son C_s dans le n-hexane

| Auteurs | Références | Nombre de données expérimentales | Intervalle de température (K) | Intervalle de pression (MPa) |
|--------------------------|------------|----------------------------------|-------------------------------|------------------------------|
| Ball et Trusler | [32] | 82 | 298–373 | 0.1–100 |
| Khasanshin et Shchemelev | [33] | 20 | 298–433 | 0.1–49 |

VII. Partie 2: Résultats et discussion

VII.1. Application au n-hexane

L'équation d'état du n-hexane contient les paramètres critiques (P_c, ρ_c, T_c) : mesurés par Kurumov et Grigoryev [10]. Pour déterminer une équation d'état liée au n-hexane, nous avons appliqué le modèle du crossover pour aboutir à la détermination des paramètres d'un système dépendant de la nature de la substance. Les paramètres du système dépendant sont représentés précédemment dans le premier chapitre (partie 2). Ces paramètres sont fixés par l'ajustement des données expérimentales (P, ρ, T) rapportées par Kurumov et Grigoryev [28]. Nous avons choisi ces mesures pour leur étendue dans la région critique, tout en sachant que le modèle du crossover fournit une bonne interprétation de ces points de mesures.

Les incertitudes relatives aux valeurs expérimentales de la pression, de la masse volumique et de la température n'ont pas été quottées dans la littérature [28].

Pour déterminer une équation fondamentale, nous avons fixé les paramètres calorifiques $\tilde{\mu}_j$ à partir de l'ajustement des données expérimentales de la chaleur spécifique C_v de Amirkhanov [29] le long des différents isochores ainsi que les données expérimentales de la chaleur spécifique C_p le long des différents isobares rapportés par Gerasimov et al [31].

D'après la littérature, la série de mesure effectuée par Amirkhanov et al est la seule série de la chaleur spécifique isochorique disponible [29], notre modèle reproduit bien ces points de mesures. Pour les données expérimentales des C_p réalisées par Gerasimov et al, ce sont les seules mesures qui couvrent la région singulière [31].

VII.2. Résultats et discussion

VII.2.1. Comparaison avec des données expérimentales (P, ρ, T)

Nous avons comparé les valeurs calculées à partir de notre modèle du crossover aux données expérimentales [28]. Le modèle proposé présente une bonne représentation des propriétés thermodynamiques du n-hexane.

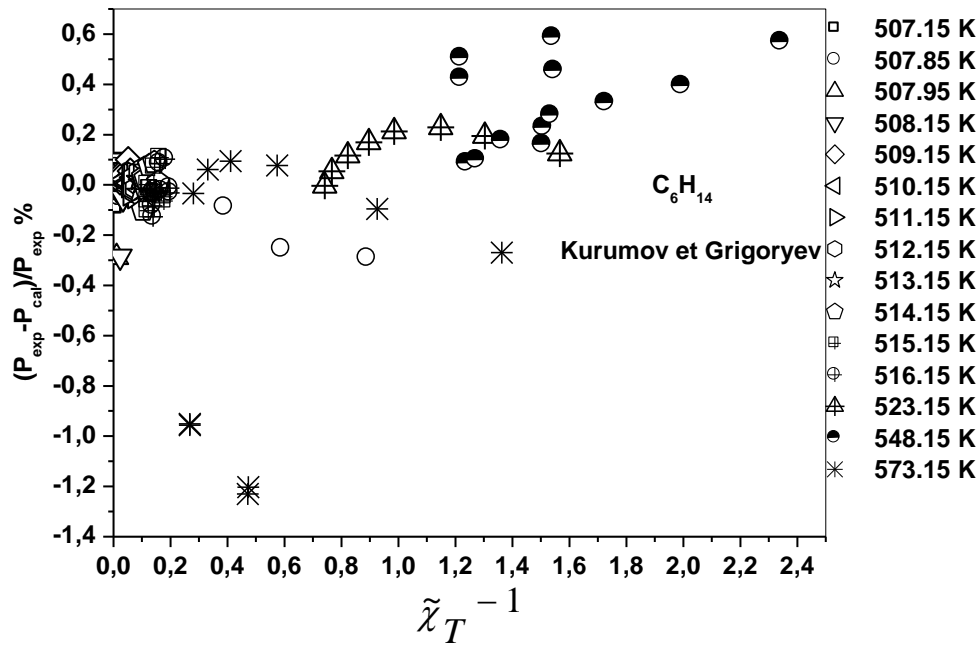


Figure VII-1: Déviation relative des valeurs expérimentales de pression obtenues par Kurumov et Grigoryev [28] et celles calculées par le modèle du crossover. Les déviations sont rapportées en fonction de l'inverse de la susceptibilité.

Le domaine de validité de l'équation proposée par notre modèle est comme suite:

Dans un intervalle de l'inverse de la susceptibilité:

$$\tilde{\chi}_T^{-1} \leq 2.5 \quad (\text{VII, 1})$$

Avec une plage de température définie par:

$$507 \text{ K} \leq T \leq 573 \text{ K} \quad (\text{VII, 2})$$

et une plage de masse volumique définie par:

$$120 \text{ Kg/m}^3 \leq \rho \leq 282 \text{ Kg/m}^3 \quad (\text{VII, 3})$$

La comparaison des déviations des pressions expérimentales rapportées par Kurumov et Grigoryev [28] à celles calculées par le modèle de crossover est présentée sur la (Figure VIII-1). La déviation relative à la pression $\Delta P = (P_{\text{exp}} - P_{\text{cal}}) / P_{\text{exp}} \%$ par rapport à l'équation d'état fournit une valeur moyenne de déviation (AAD) $\Delta P = 0.0081\%$, avec un maximum de 1.21 %.

Nous remarquons qu'il y a une concentration de données à $\tilde{\chi}_T^{-1} \leq 0.2$, les déviations sont présentées sur la (Figure VIII-1.1), les restes des déviations sont étalées dans un intervalle de $0.2 \leq \tilde{\chi}_T^{-1} \leq 2.5$ et sont représentées sur la (Figure VIII-1.2).

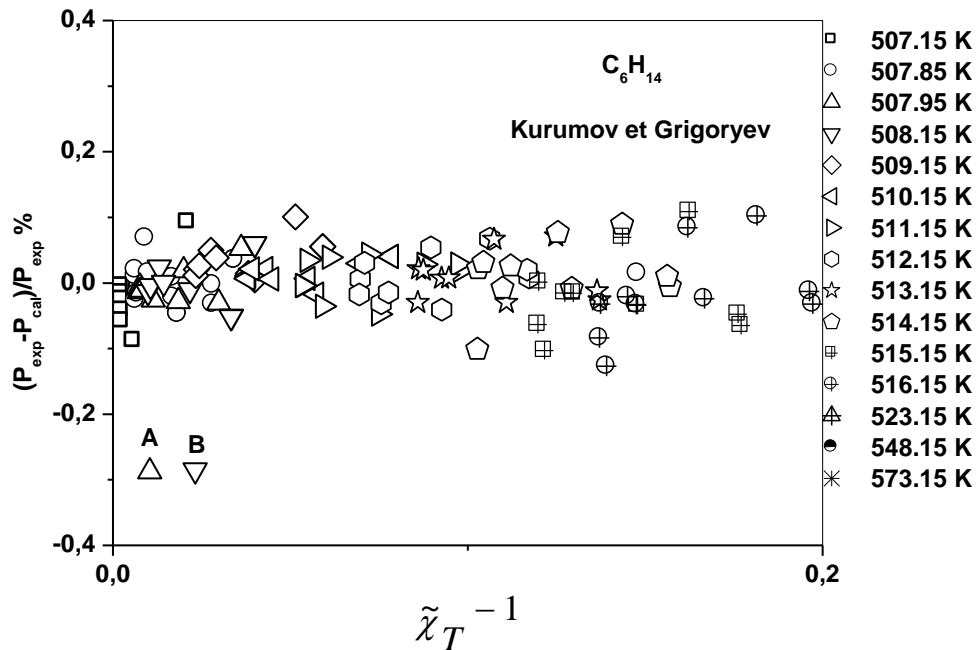


Figure VII-1.1: Déviation relative des valeurs expérimentales de pression obtenues par Kurumov et Grigoryev [28] et celles calculées par le modèle du crossover. Les déviations sont rapportées en fonction de l'inverse de la susceptibilité lorsque $\tilde{\chi}_T^{-1} \leq 0.2$.

Sur la Figure (VII-1.1), nous remarquons un parfait alignement des points calculés par notre modèle, les déviations sont limitées dans un intervalle de $[0.2\% - -0.2\%]$. Par contre, nous remarquons que deux points sont hors intervalle, à $T = 509.95K$: A (0.0105 , -0.2856) et à $T = 508.15K$: B (0.0226 , -0.2856).

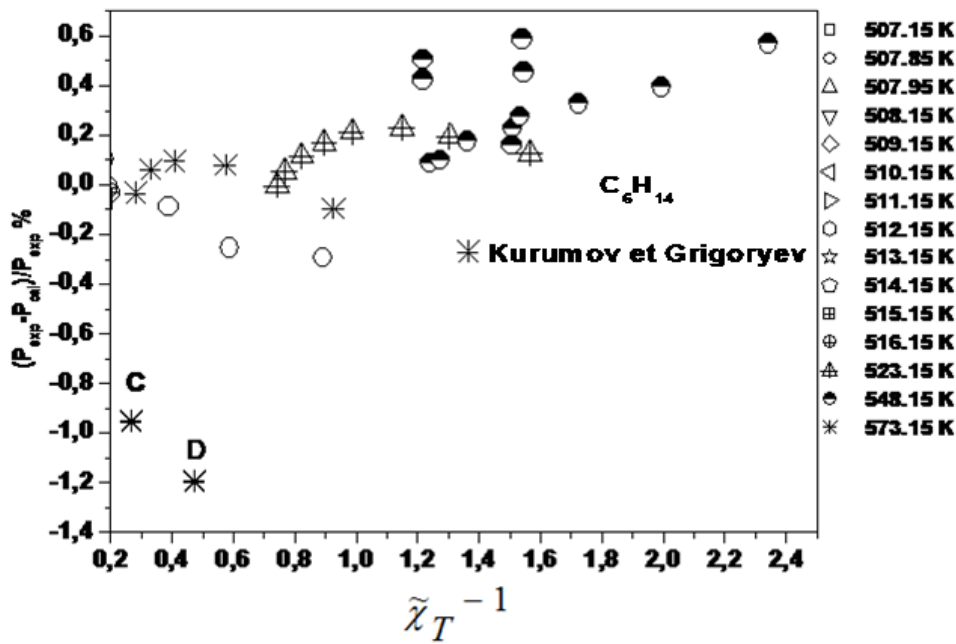


Figure VII-1-2: Déviation relative aux valeurs expérimentales de pression obtenues par Kurumov et Grigoryev [28] et celles calculées par le modèle du crossover. Les déviations sont rapportées en fonction de l'inverse de la susceptibilité lorsque $0.2 \leq \tilde{\chi}_T^{-1} \leq 2.5$.

Sur la Figure (VII-1.2), les points calculés par le modèle sont presque alignés dans un intervalle de $[0.6\% - -0.4\%]$, à l'exception de deux points qui sont hors intervalle, à $T = 573.15$ K: C (0.2695, -0.9520) et D (0.4682, -1.2190), nous pouvons dire que l'origine de l'erreur serai au cours de la mesure ou dans la bibliographie.

D'après ces déviations, le résultat obtenu est fiable, notre équation est donc valable pour le domaine de températures et de masses volumiques considérés.

En dessous et au dessus notre équation d'état n'est plus valable, et par conséquent d'autres équations d'états prendront le relais. Ce résultat confirme bien la fiabilité de notre modèle. Il est à noter que cette concordance a été réalisée sans ajustement des paramètres, autrement dit, elle a été établie à partir d'une prédiction par le modèle.

VII.2.2. Comparaison des propriétés calorifiques

VII.2.2.1. Données expérimentales de la chaleur spécifique isochorique C_v

Nous avons attribué des valeurs aux paramètres calorifiques $\tilde{\mu}_2, \tilde{\mu}_3$ par l'ajustement de la partie analytique de C_v . Les valeurs trouvées sont données par le Tableau (VII-6).

Ce résultat est calculé à partir de l'ajustement des données de la chaleur spécifique pour différentes masses volumiques fournies par Amirkhanov et al [29]. Les comparaisons de notre équation de crossover avec les données expérimentales de C_v de Amirkhanov et al [29] sont présentées sur la Figure (VII-2) qui montre l'allure de la chaleur spécifique C_v en fonction de la température pour plusieurs isochores: $\rho = 286.714 \text{ kg/m}^3$, $\rho = 250.00 \text{ kg/m}^3$, $\rho = 227.272 \text{ kg/m}^3$, $\rho = 222.222 \text{ kg/m}^3$, $\rho = 210.084 \text{ kg/m}^3$, $\rho = 296.078 \text{ kg/m}^3$, $\rho = 186.915 \text{ kg/m}^3$, $\rho = 165.837 \text{ kg/m}^3$, $\rho = 142.857 \text{ kg/m}^3$, $\rho = 140.459 \text{ kg/m}^3$, $\rho = 120.336 \text{ kg/m}^3$, $\rho = 100.00 \text{ kg/m}^3$, et $\rho = 234.082 \text{ kg/m}^3$.

Les points expérimentaux sont indiqués par des symboles et les valeurs calculées à partir de l'équation du crossover sont représentées par une courbe. L'équation du crossover reproduit les données de C_v Amirkhanov et al [29] dans la région supercritique et prédit des valeurs de la chaleur spécifique isochorique au voisinage du point singulier.

Les Figures (VII-2), mettent en évidence l'évolution de deux courbes théoriques et expérimentales de C_v , en fonction de la température pour différents isochores.

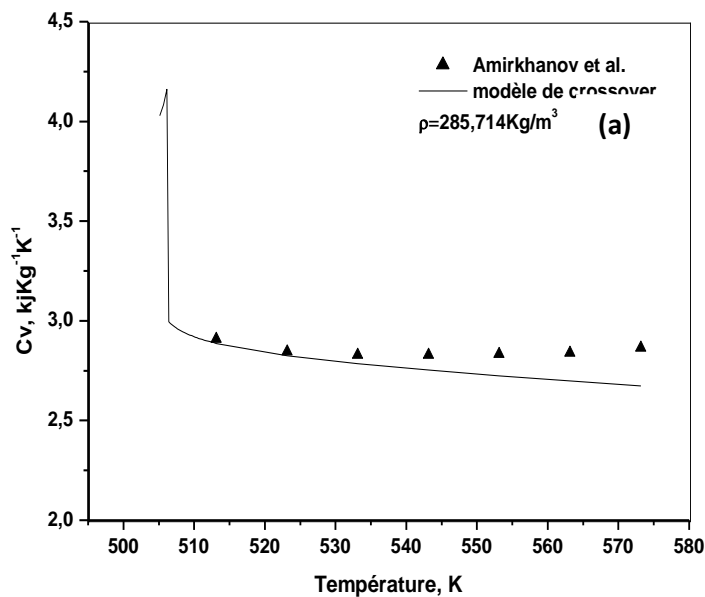


Figure VII-2(a): Chaleur spécifique isochorique dans la région critique du n-hexane. Les symboles représentent les données expérimentales de Amirkhanov et al [29] pour la masse volumique $\rho = 285.714 \text{ kg/m}^3$. La courbe représente les valeurs calculées à partir du modèle du crossover.

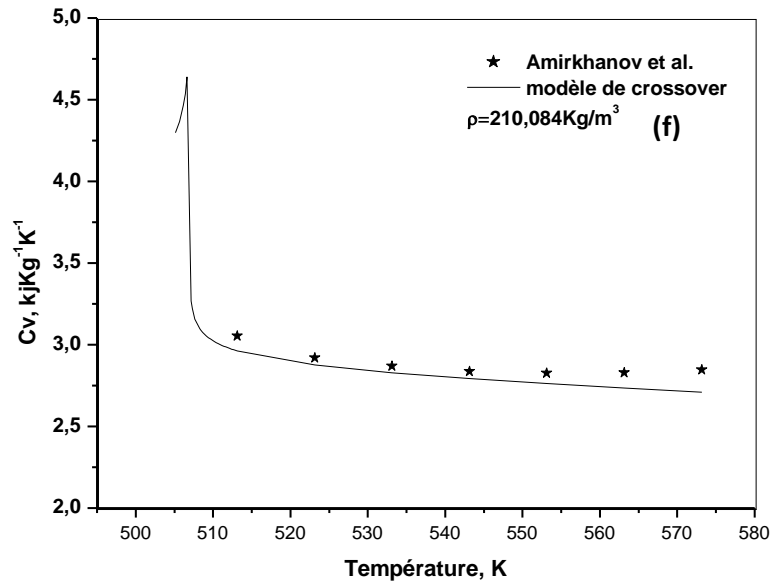


Figure VII-2(f): Chaleur spécifique isochore dans la région critique du n-hexane. Les symboles représentent les données expérimentales de Amirkhanov et al [29] pour la masse volumique $\rho = 210.084 \text{ kg/m}^3$. La courbe représente les valeurs calculées à partir du modèle du crossover.

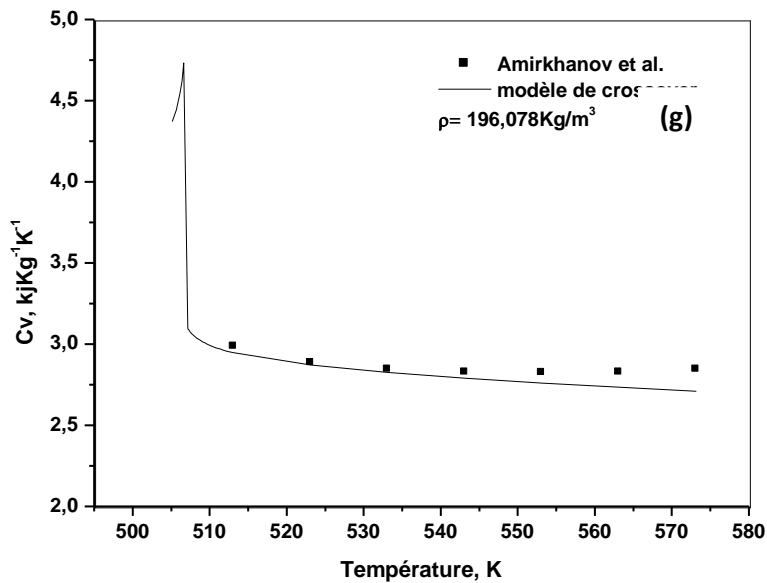


Figure VII-2(g): Chaleur spécifique isochore dans la région critique du n-hexane. Les symboles représentent les données expérimentales de Amirkhanov et al [29] pour la masse volumique $\rho = 196.0078 \text{ kg/m}^3$. La courbe représente les valeurs calculées à partir du modèle du crossover,

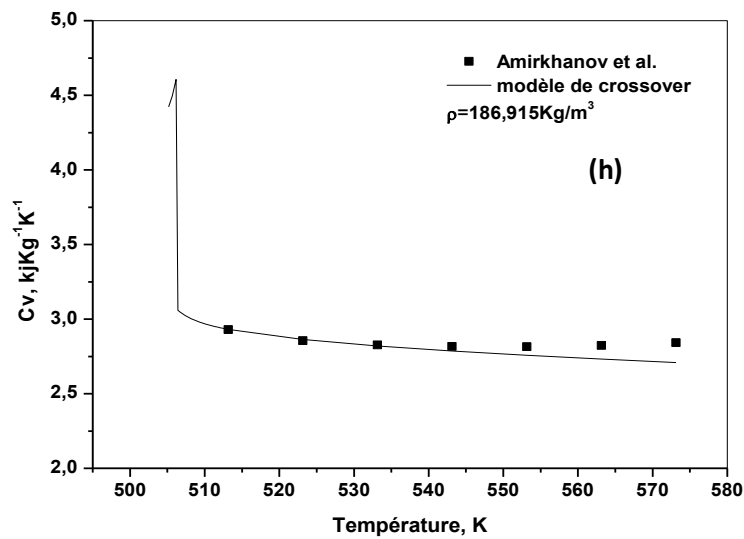


Figure VII-2(h): Chaleur spécifique isochorique dans la région critique du n-hexane. Les symboles représentent les données expérimentales de Amirkhanov et al [29] pour la masse volumique $\rho = 186.915 \text{ kg/m}^3$. La courbe représente les valeurs calculées à partir du modèle du crossover.

Les Figures (a) $\rho = 286.714 \text{ Kg/m}^3$, (f) $\rho = 210.084 \text{ Kg/m}^3$, (g) $\rho = 196.078 \text{ Kg/m}^3$ et (h) $\rho = 186.915 \text{ Kg/m}^3$ présentent une L'allure type de cette propriété. Ces courbes montre une assez bonne concordance entre les valeurs expérimentales et celles calculées, avec un pic maximum commun à la température critique. Nous remarquons l'absence des valeurs expérimentales dans la partie classique et dans le voisinage immédiat du point singulier, par contre, l'évolution des courbes débute du point critique et son entourage jusqu'à la partie supercritique, nous pouvons déduire que notre modèle fournit une bonne prédiction des propriétés calorifiques isochoriques [29].

Tandis que les courbes des Figures : (b) $\rho = 250.00 \text{ Kg/m}^3$, (c) $\rho = 234.082 \text{ Kg/m}^3$, (d) $\rho = 227.272 \text{ Kg/m}^3$, (e) $\rho = 222.222 \text{ Kg/m}^3$ débutent près du point critique jusqu'à la région supercritique; l'allure de la courbe prouve une bonne reproduction des mesures expérimentales [29].

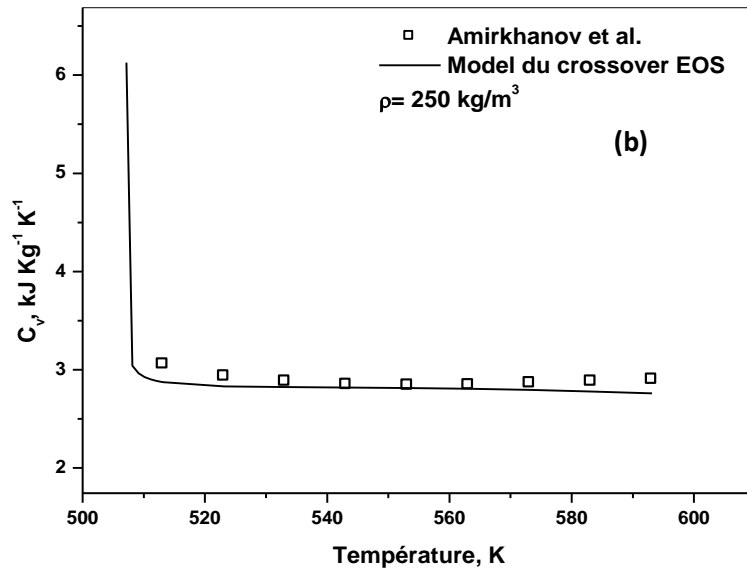


Figure VII-2(b): Chaleur spécifique isochorique dans la région critique du n-hexane. Les symboles représentent les données expérimentales de Amir Khanov et al [29] pour la masse volumique $\rho = 250 \text{ kg/m}^3$. La courbe représente les valeurs calculées à partir du modèle du crossover,

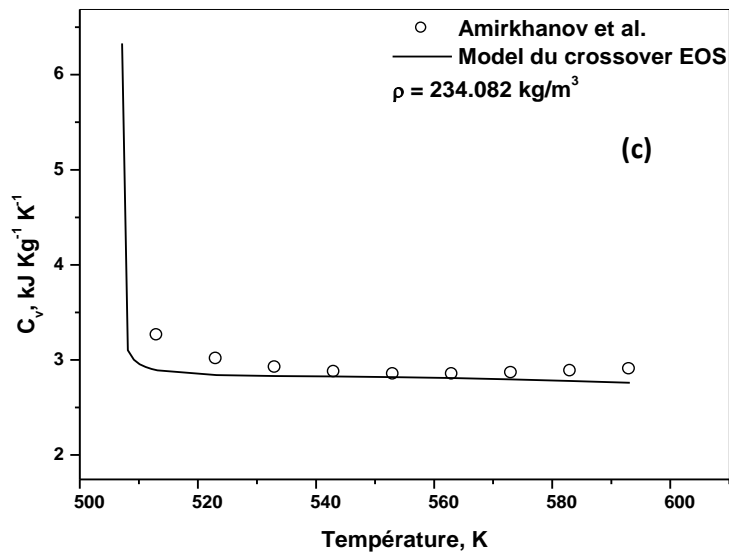


Figure VII-2(c): Chaleur spécifique isochorique dans la région critique du n-hexane. Les symboles représentent les données expérimentales de Amir Khanov et al [29] pour la masse volumique $\rho = 234.082 \text{ kg/m}^3$. La courbe représente les valeurs calculées à partir du modèle du crossover.

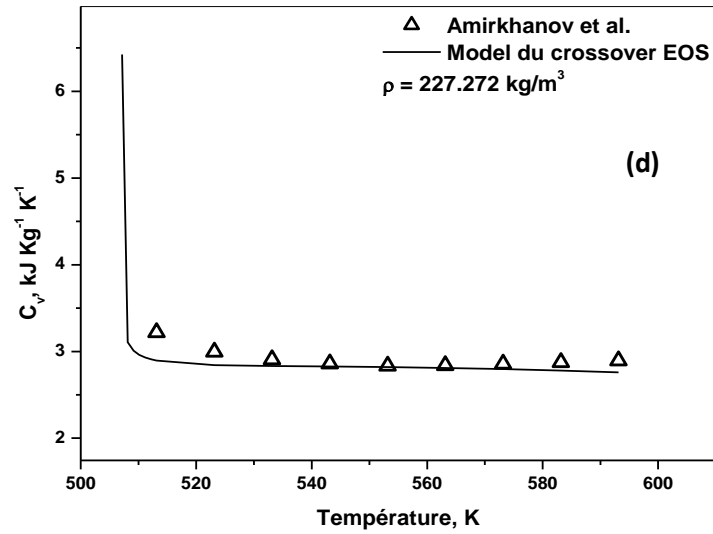


Figure VII-2(d): Chaleur spécifique isochorique dans la région critique du n-hexane. Les symboles représentent les données expérimentales de Amirkhanov et al [29] pour la masse volumique $\rho = 227.272 \text{ kg/m}^3$. La courbe représente les valeurs calculées à partir du modèle du crossover.

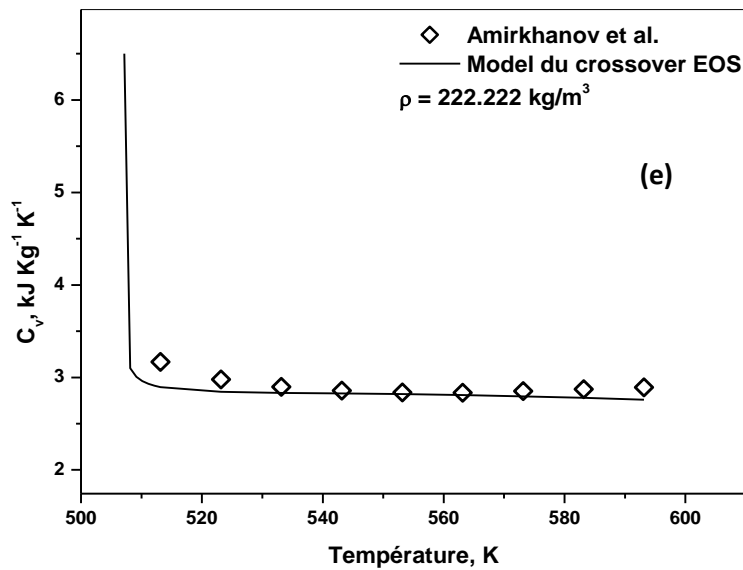


Figure VII-2(e): Chaleur spécifique isochorique dans la région critique du n-hexane. Les symboles représentent les données expérimentales de Amirkhanov et al [29] pour la masse volumique $\rho = 222.222 \text{ kg/m}^3$. La courbe représente les valeurs calculées à partir du modèle du crossover.

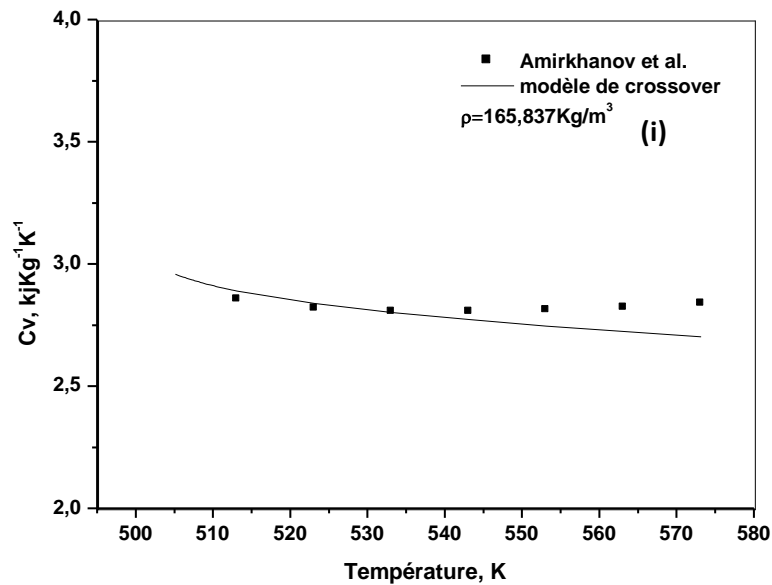


Figure VII-2(i): Chaleur spécifique isochorique dans la région critique du n-hexane. Les symboles représentent les données expérimentales de Amirkhanov et al [29] pour la masse volumique $\rho = 165.83 \text{ kg/m}^3$. La courbe représente les valeurs calculées à partir du modèle du crossover.

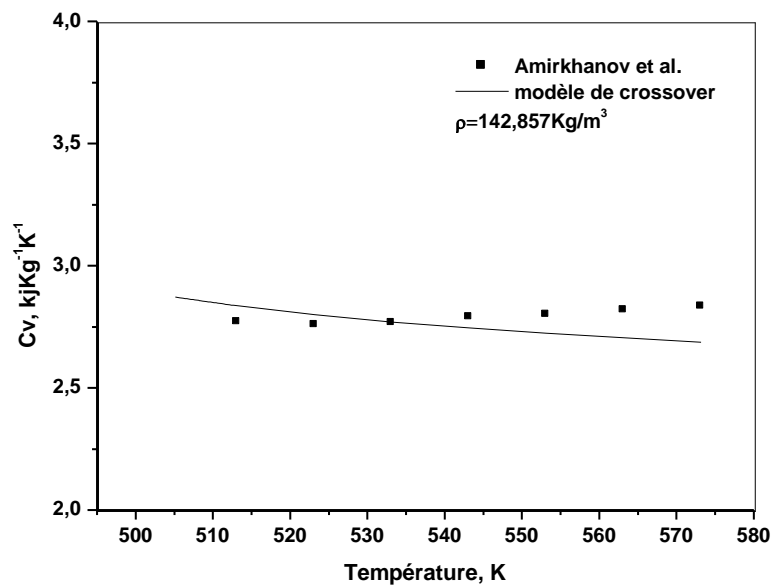


Figure VII-2(j): Chaleur spécifique isochorique dans la région critique du n-hexane. Les symboles représentent les données expérimentales de Amirkhanov et al [29] pour la masse volumique $\rho = 142.857 \text{ kg/m}^3$. La courbe représente les valeurs calculées à partir du modèle du crossover.

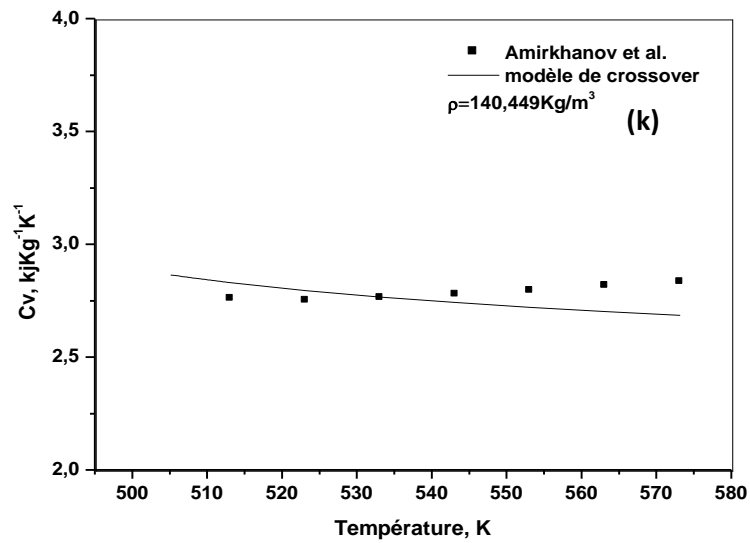


Figure VII-2(k): Chaleur spécifique isochorique dans la région critique du n-hexane. Les symboles représentent les données expérimentales de Amirkhanov et al [29] pour la masse volumique $\rho = 140.449 \text{ kg/m}^3$. La courbe représente les valeurs calculées à partir du modèle du crossover.

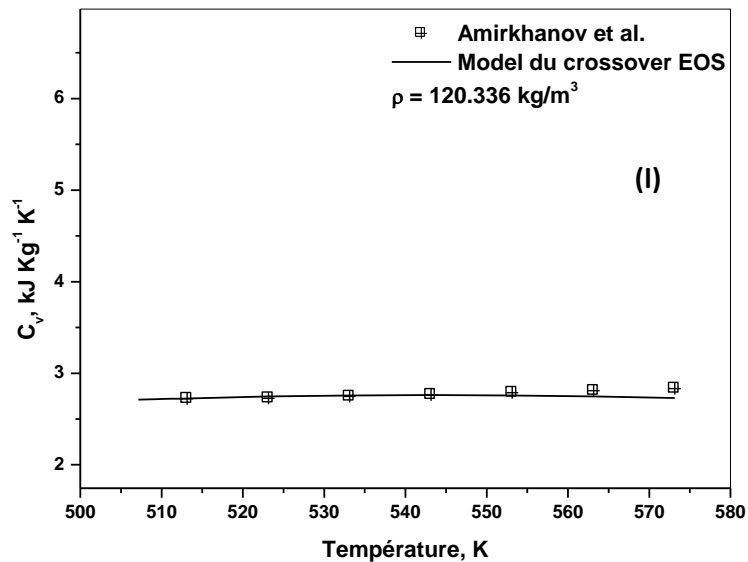


Figure VII-2(l): Chaleur spécifique isochorique dans la région critique du n-hexane. Les symboles représentent les données expérimentales de Amirkhanov et al [29] pour la masse volumique $\rho = 120.336 \text{ kg/m}^3$. La courbe représente les valeurs calculées à partir du modèle du crossover.

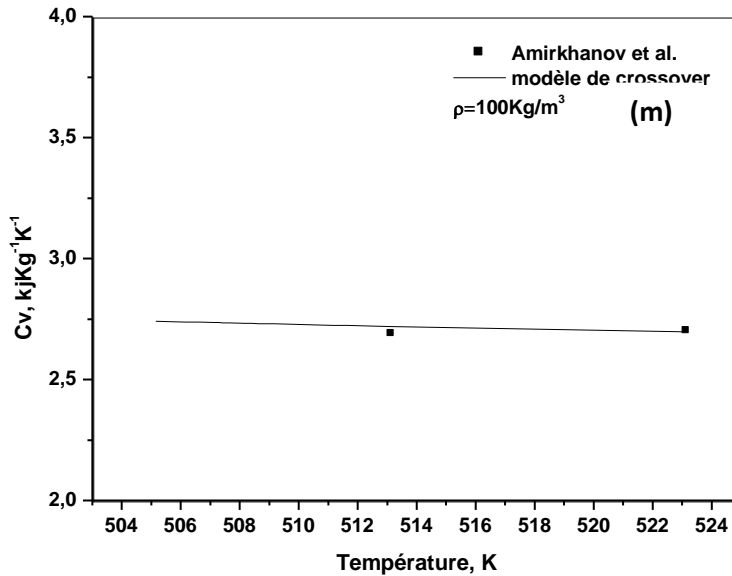


Figure VII-2(m): Chaleur spécifique isochorique dans la région critique du n-hexane. Les symboles représentent les données expérimentales de Amirkhanov et al [29] pour la masse volumique $\rho = 100.00 \text{ kg/m}^3$. La courbe représente les valeurs calculées à partir du modèle du crossover.

Concernant les Figures (i) $\rho = 165.837 \text{ Kg/m}^3$, (j) $\rho = 142.857 \text{ Kg/m}^3$, (k) $\rho = 140.459 \text{ Kg/m}^3$, (l) $\rho = 120.336 \text{ Kg/m}^3$, (m) $\rho = 100.00 \text{ Kg/m}^3$, elles mettent en évidence une concordance entre les valeurs expérimentales et celles calculées par le modèle dans la région supercritique. Ce résultat traduit en fait l'efficacité et la fiabilité du modèle utilisé pour la prédiction des propriétés thermodynamiques.

VII.2.2.2. Données expérimentales de la chaleur spécifique isobarique C_p

Les données expérimentales de la chaleur spécifique isobarique C_p du n-hexane dans la région critique ont été rapportées par Gerasimov et al [31]. Ces données expérimentales de C_p ont été obtenues le long des isobares en fonction de la température en utilisant les paramètres calorifiques $\tilde{\mu}_2, \tilde{\mu}_3$ fixés ci-dessus à partir de la chaleur spécifique à volume constant. Le résultat de la comparaison est donné sur la Figure (VII-3a) qui représente chaleur spécifique isobarique C_p en fonction de la masse volumique calculée par notre équation d'état. La représentation du résultat fournie des courbes sous forme de cloches.

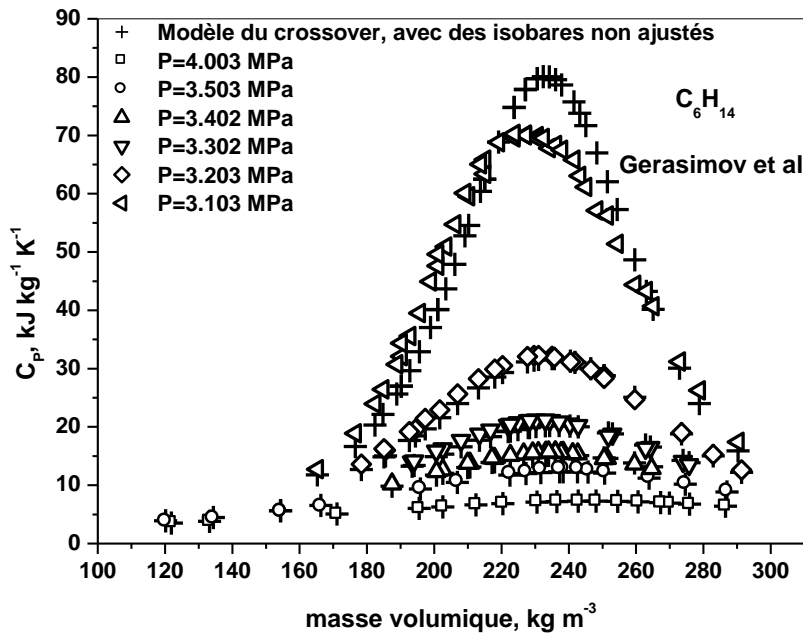


Figure VII-3a: Chaleur spécifique isobarique rapportée par Gerasimov et al [31] en fonction des masses volumiques avec celles calculées à partir de modèle du crossover. Les symboles représentent les valeurs expérimentales. La courbe représente celles calculées à partir du modèle.

D'après la comparaison, nous avons constaté que le maximum des points calculés est décalé par rapport à celui des chaleurs spécifiques isobariques expérimentales pour la masse volumique critique, quand nous approchons de la pression critique. Ce comportement anormal est un signe de l'existence d'une anomalie entre les paramètres critiques (T_c, ρ_c, P_c) en particulier la masse volumique et par conséquent la pression, ceci pourrait être attribué aux données de C_p et aux paramètres critique adoptés dans l'équation d'état.

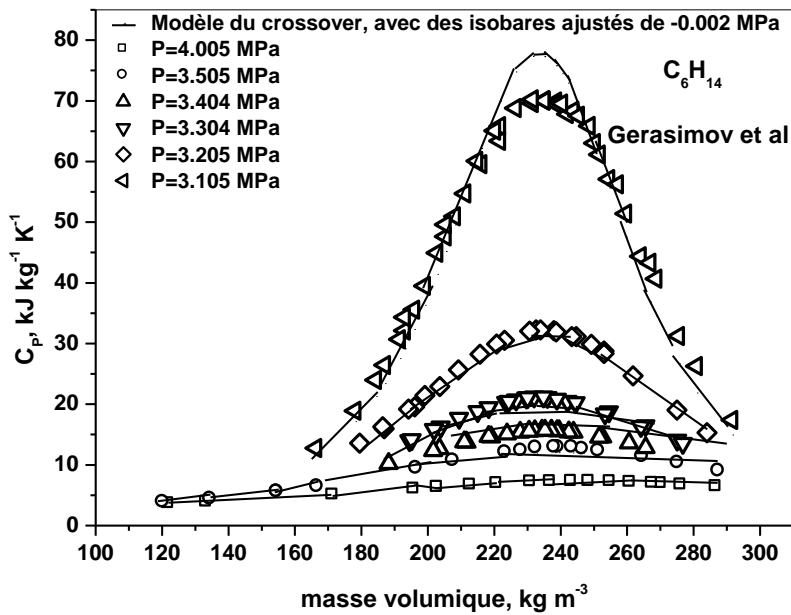


Figure VII-3b: Chaleur spécifique isobarique rapportée par Gerasimov et al [31] en fonction des masses volumiques avec celles calculées à partir de modèle du crossover. Les symboles représentent les valeurs expérimentales. La courbe représente celles calculées à partir du modèle. Les pressions expérimentales sont corrigées d'une valeur de 0.02 MPa.

Il s'est avéré que ce comportement physique indésirable disparaît quand les pressions expérimentales adoptées par Gerasimov [31] sont corrigées d'une valeur de 0.02 MPa (Voir Figure VII-3b).

- ❖ Tous les paramètres déduits par le modèle du crossover sont rapportés ci-dessous (Tableau VII-7).

Tableau VII-7: Paramètres dépendants du système du n-hexane

| | | |
|--------------------------------|----------------------------|---------------------------------|
| Paramètres critiques | $T_c = 507.2 \text{ K}$ | $\rho_c = 233.6 \text{ Kg/m}^3$ |
| | $P_c = 3.0282 \text{ MPa}$ | |
| Paramètres d'échelles | $c = -0.00456$ | $c_t = 1.737$ |
| | $c_\rho = 2.499$ | |
| Paramètres du crossover | $\bar{u} = 0.20303$ | $\Lambda = 1.416$ |
| Paramètres classiques | $a_{05} = -0.904$ | $a_{06} = 2.376$ |
| | $a_{14} = 0.775$ | $a_{22} = 1.485$ |

Suite du **Tableau VII-7**: Paramètres dépendants du système du n-hexane

| | | |
|---|---------------------------|---------------------------|
| Paramètres de pression analytiques | $\tilde{A}_0 = -1$ | $\tilde{A}_1 = -6.0543$ |
| | $\tilde{A}_2 = 9.642$ | $\tilde{A}_3 = 6.846$ |
| | $\tilde{A}_4 = -34.251$ | $d_1 = -0.956$ |
| Paramètres calorifiques | $\tilde{\mu}_2 = -62.373$ | $\tilde{\mu}_3 = -60.545$ |

VII.3. Amplitudes et rapports entre amplitudes

Les expressions analytiques exprimant les amplitudes critiques ainsi que leurs rapports d'amplitudes sont rapportées dans le chapitre I. Les valeurs des amplitudes critiques proposées par le modèle du crossover pour le n-hexane sont: $A^+ = 3.98$, $\Gamma^+ = 0.039$, $B = 1.51$, $\xi_0 = 0.24$ nm. Ces valeurs sont en accord avec celles trouvées sur la littérature. Pour l'amplitude critique A^+ , sa valeur est calculée de la mesure directe des données expérimentales de C_v de Amirkhanov et al [29, 31]. La valeur de Γ^+ est calculée à partir de la mesure directe des données expérimentales de (P, ρ, T) de Kurumov et Grigoryev [28]. Tandis que la valeur de B est déduite de la mesure directe des données expérimentales de la masse volumique saturée de Abdulagatov et al Gerasimov et al [31, 34]. Cependant, nous remarquons une différence entre la valeur de l'amplitude $D = 5.530$ calculée par le modèle et celle déduite par Abdulagatov et al Gerasimov et al [34, 28]. La valeur de $\xi_0 = 0.24$ nm est calculée du travail de Abdulagatov et al [35].

Les valeurs des amplitudes critiques A^+ , Γ^+ , B , D et ξ_0 du n-hexane sont représentés dans le Tableau (VII-8) avec les valeurs publiées ou déduites d'autres travaux dans la littérature [32, 28].

Tableau VII-8: Amplitudes critiques du n-hexane

| A^+ | Γ^+ | B | D | $A^+\Gamma^+ / B^2$ | $\Gamma^+ DB^{\delta-1}$ | ξ_0 (nm) |
|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|---------------------|--------------------------|--------------------|
| 3.980 ^a | 0.039 ^a | 1.520 ^a | 5.530 ^a | 0.067 ^a | 1.058 ^a | 0.240 ^a |
| 3.727 ^b | 0.049 ^c | 1.710 ^d | 8.770 ^d | 0.0580 ^d | 1.670 ^e | 0.240 ^f |

^a : Ce présent travail.

^b : Mesure directe des données expérimentales de C_v [29, 31].

^c : Mesure directe des données expérimentales (P, ρ, T) de Kurumov et Grigoryev [28].

^d : Mesure directe des données expérimentales de la masse volumique saturée [31, 34].

^e : Mesure de Kiselev et al. [36].

^f : Mesure de Abdulagatov et al. [35].

II.4. Conclusion

L'application du modèle du crossover nous a permis d'établir une équation d'état pour le n-hexane. Afin de fixer les paramètres de cette équation, nous avons ajusté les données expérimentales (P, ρ, T) rapportées par Kurumov et Grigoryev [28] (voir Tableau VII-7). Nous avons obtenu des valeurs minimales de déviations des pressions, avec une valeur moyenne $\Delta P = 0.0081\%$, et un maximum de 1.21 % (Figure VII-1).

Nous avons établi une équation fondamentale par l'ajustement des mesures expérimentales de la chaleur spécifique C_v de Amirkhanov et al [29] le long de différents isochores. Cet ajustement nous a permis d'attribuer des valeurs aux paramètres calorifiques de la partie analytique de l'équation. Le modèle du crossover a donné des valeurs qui concordent avec les mesures expérimentales [Figure VII-2(a) - Figure VII-2(m)].

Nous avons comparé ce résultat aux données expérimentales de la chaleur spécifique C_p le long des différents isobares rapportés par Gerasimov et al [31]. Le résultat abouti à un graphe qui donne l'allure type de cette propriété thermodynamique (Figure VII-3a).

Nous avons corrigé les données expérimentales de la chaleur spécifique C_p Gerasimov et al [31] d'une valeur de 0.02MPa, puisque le maximum des points calculés est décalé par rapport à celui des chaleurs spécifiques isobariques expérimentales pour la masse volumique critique, à l'approche de la pression critique (Figure VII-3b).

Nous avons déduit que la différence des paramètres critiques adoptés par le modèle du crossover [10] et ceux utilisés pour la mesure des points expérimentaux [31] est à l'origine de ce comportement indésirable.

Les résultats obtenus montrent encore une fois la fiabilité du modèle du crossover.

Bibliographie

- [1] Hazardous Substances Data Bank, National Library of Medicine, Bethesda, Maryland, (1999). 389 (<http://sis.nlm.nih.gov/sis1/>).
- [2] S. L. Randzio, J. -P. E. Grolier, J. R. Quint, D. J. Eatough, E. A. Lewis, L. D. Hansen, n-Hexane as a Model for Compressed Simple Liquids, *Int. J. Thermophys.*, 15, 3 (1994) 416-441.
- [3] B. A. Grigoryev, Research on Thermophysical Properties of Fluids at the Grozny Petroleum Institute (USSR), *Int. J. Thermophys.*, 11, 1(1990) 239-250.
- [4] E. Stahl, E. Schutz, H. K. Mongold, Extraction of Seed Oils with Liquid and Supercritical Carbon Dioxide, *J. Agri. Food Chem.*, 28, 6 (1980) 1153-1157.
- [5] E. Stahl, K. W. Quirin, H. K. Mongold, Extraktion Von Lupinenöl mit Überkritischem Kohlendioxid, *Fette Seifen Anstrich*, 83, 12 (1981) 472-474.
- [6] T. Muppaneni, H. K. Reddy, S. Ponnusamy, P. D. Patil, Y. Sun, P. Dailey, S. Deng, Optimization of Biodiesel Production from Palm Oil under Supercritical Ethanol Conditions Using Hexane as Co-solvent: A Response Surface Methodology Approach, *Ful*, 107 (2006) 633-640
- [7] R. Span, W. Wagner, Equations of State for Technical Applications II. Results for Non-Polar Fluids, *Int. J. Thermophys.*, 24, 1 (2003) 41–109.
- [8] L. Sun, J. F. Ely, Universal Equation of State for Engineering Application: Algorithm and Application to Non-Polar and Polar Fluids, *Fluid Phase Equilib.* 222–223 (2004) 107–118.
- [9] B. A. Grigoryev, Y. L. Rastorguyev, A. A. Gerasimov, D. S. Kurumov, S. A. Plotnikov, Thermodynamic Properties of n-Hexane, *Int. J. Thermophys.* 9, 3 (1988) 439–452.
- [10] D. S. Kurumov, B. A. Grigoriev, A Generalized Scaled Equation of State for n-Alkane (Methane to n-Nonane) in Critical Region, *Int. J. Thermophys.*, 12, 3 (1991) 549–562.
- [11] B. A. Grigoriev, A. A. Gerasimov, Crossover Equation of State of Normal Hexane in the Critical Region, *J. Eng. Phys. Thermophys.*, 65, 2 (1993), 764-770.
- [12] S. B. Kiselev, J. F. Ely, Crossover SAFT Equation of State: Application for Normal Alkanes, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38, 12 (1999) 4993–5004.
- [13] S. B. Kiselev, J. F. Ely, Generalized Crossover Description of the Thermodynamic and Transport Properties in Pure Fluids, *Fluid Phase. Equilib.*, 222-223 (2004) 149–159.

- [14] S. B. Kiselev, J. F. Ely, Generalized Crossover Description of the Thermodynamic and Transport Properties in Pure Fluids, II. Revision and Modifications, *Fluid Phase Equilib.*, 252, 1 (2007) 57–65.
- [15] S. Azzouz, A. Rizi, A. Acidi, A. Abbaci, An Interim Thermodynamic Property Formulation for Supercritical n-Hexane, *St. Cerc. St. CICBIA*, 11, 2 (2010).
- [16] A. Abbaci, A. Rizi, I. M. Abdulagatov, A Global Fundamental Equation of State for Normal Hexane in the Critical Region, *Thermochimica Acta*, 567 (2013) 67–72.
- [17] J. B. Opfell, B. H. Sage, K. S. Pitzer, Application of Benedict Equation to Theorem of Corresponding states, *Ind. Eng. Chem.*, 48, 11 (1956) 2069-2076.
- [18] M. Gomez-Nieto, G. Thodos, A nNew Vapor Pressure Equation and its Application to Normal Alkanes, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 16, 2 (1977) 254-259.
- [19] B. Le Neindre, Y. Garrabos, Scaled Equations for the Coexistence Curve, the Capillary Constant and the Surface Tension of n-Alkanes, *Fluid Phase Equilibria*, 198, 2 (2002) 165–183.
- [20] E. A. Kelso, W. A. Felsing, The Pressure-Volume-Temperature Relations of n-Hexane and of 2-Methylpentane, *J. Am. Chem. Soc.*, 62, 11 (1940) 3132–3134.
- [21] D. E. Stewart, B. H. Sage, W. N. Lacey, Volumetric Behavior of n-Hexane in Liquid Phase, *Ind. Eng. Chem.*, 46, 12 (1954) 2529–2531.
- [22] E. Kuss, M. Taslimi, P. V. T-Messungen an Zwanzig Organischen Flüssigkeiten, *Chem. Ing. Technol.*, 42, 17 (1970) 1073–1081.
- [23] J. H. Dymond, K. J. Young, J. D. Isdale, P, ρ , T Behaviour for n-Hexane+ n-Hexadecane in the Range 298 to 373 K and 0.1 to 500 MPa, *J. Chem. Thermodyn.*, 11, 9 (1979) 887–895.
- [24] E. Kiran, Y. L. Sen, High-Pressure Viscosity and Density of n-Alkanes, *Int. J. Thermophys.*, 13, 3 (1992) 411–441.
- [25] P. Sauermaun, K. Holzapfel, J. Oprznski, F. Kohler, W. Poot, T. W. de Loos, The $P\rho T$ Properties of Ethanol+ Hexane, *Fluid Phase Equilib.*, 112, 2 (1995) 249–272.
- [26] S. S. Susnar, C. G. Budziak, H. A. Hamza, A. W. Neumann, Pressure Dependence of the Density of n-Alkanes, *Int. J. Thermophys.*, 13, 3 (1992) 443–452.
- [27] I. M. Abdulagatov, A.R. Bazaev, E.A. Bazaev, S.P. Khokhlachev, M.B. Siadakhmedova, A.E. Ramazanova, Excess, Partial, and Molar Volumes of n-Alkanes in Near-Critical and Supercritical Water, *J. Sol. Chem.*, 27, 8 (1998) 731–753.

- [28] D. S. Kurumov, B. A. Grigoryev, Experimental Study of Normal-Hexane P, V, T Dependence in a Critical Region, *russ. j. phys. chem.*, 56, 3 (1982) 551–555.
- [29] Kh. I. Amirkhanov, B. G. Alibekov, D. I. Vikhrov, V. A. Mirskaya, Isochoric Heat Capacity and Other Caloric Properties of n-Alkanes, *Dagestan Scientific Center of The Russian Academy of Sciences, Makhachkala*, (1981) 440.
- [30] G. Waddington, D. R. Douslin, Experimental Vapor Heat Capacities and Heats of Vaporization of n-Hexane and 2, 2-Dimethylbutane, *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 10 (1947) 2275–2279.
- [31] A. A. Gerasimov, B. A. Grigoryev, *Teplofiz. Viz. Temp.* 21 (1983) 471–474 (B. A. Grigoryev, Yu L. Rastorguev, G. S. Yanin, Experimental Determination of the Iso-baric Specific Heat of n-Alkanes, *Iz. Vyssh. Uchebn. Zaved. Neft Gaz* (1975) 18 (10) (63–66).
- [32] S. J. Ball, J. P. M. Trusler, Speed of Sound of n-Hexane and n-Hexadecane at Temperatures Between 298 and 373 K and Pressures up to 100 MPa, *Int. J. Thermophys.*, 22, 2 (2001) 427–443.
- [33] T. S. Khasanshin, A. P. Shchemelev, Sound velocity in liquid n-alkanes. *High Temperature, High Temp.*, 39, 1 (2001) 60–67.
- [34] E. I. Bezgomonova, I. M. Abdulagatov, G. V. Stepanov, Experimental Study of the One, Two, and Three Phase Isochoric Heat Capacities of n-Hexane + Water Mixtures Near the Lower Critical Line. Part II. Krichevskii Parameter 428 and Thermodynamic and Structural Properties, *J. Mol. Liq.*, 175 (2012) 121–134.
- [35] I. M. Abdulagatov, A. R. Bazaev, J. W. Magee, S. B. Kiselev, J. F. Ely, PVT_x Measurements and Crossover Equation of State of Pure n-Hexane and Dilute Aqueous n-Hexane Solutions in the Critical and Supercritical Regions, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, 6 (2005) 1967–1984.
- [36] S. B. Kiselev, J. V. Sengers, An Improved Parametric Crossover Model for the Thermodynamic Properties of Fluids in the Critical Region, *Int. J. Thermophys.* 14, 1 (1993) 1–32.

Conclusion générale

- ❖ Notre travail avait pour but de déterminer les propriétés thermodynamiques des n-alcanes (C1-C6) qui sont d'une grande importance technologique et industrielle.
- ❖ L'élaboration d'une procédure pour formuler une nouvelle équation d'état unifiée à partir du développement de Landau à six termes de l'énergie libre de Helmholtz renormalisée. Elle nous permet le passage continu de la région critique vers la région classique, sans provoquer de discontinuités des comportements des dérivées secondes des propriétés thermodynamiques (chaleurs spécifiques à volume et à pression constantes).
- ❖ A partir de l'ajustement de l'équation d'état fondamentale des données expérimentales fiables, nous avons ainsi déterminé les paramètres dépendants du système de chaque substance (voir liste des tableaux).
- ❖ Le choix des données expérimentales de chaque substance étudiée est spécifique. Ces mesures, en cas de leurs abondances, doivent couvrir un intervalle de températures, de pressions et de masses volumiques le plus large possible autour du point critique (P_c, ρ_c, T_c).
- ❖ Pour la détermination des équations d'état, nous avons ajusté les données expérimentales (P, ρ, T) obtenues pour chaque n-alcane en les comparant avec les valeurs calculées par le modèle du crossover pour fixer les paramètres dépendants de la nature de chaque substance.
- ❖ Pour la détermination des équations d'état fondamentales, nous avons ajusté les paramètres fixés par l'équation d'état avec les données de la chaleur spécifique isochorique C_v où ceux de la chaleur spécifique isobarique C_p en fixant les paramètres calorifiques $\tilde{\mu}_j$.
- ❖ Les équations d'état et les équations d'état fondamentales déterminées pour chaque n-alcane sont valables dans une plage de température et de masse volumique. Elles sont appliquées dans des représentations graphiques.
- ❖ Le modèle que nous avons entrepris, correspond à un accord acceptable avec les résultats expérimentaux pour les différents n-alcanes.
- ❖ Pour les incertitudes des données expérimentales: σ_T, σ_ρ et σ_P liées respectivement à la température, à la masse volumique et à la pression ne sont pas toujours quottées dans la littérature.

- ❖ Les valeurs des amplitudes et leurs rapports calculés pour chaque n-alcane dans ce travail sont en accord avec celles trouvées dans les littératures.
- ❖ Pour le méthane, nous avons utilisé les paramètres critiques de Kleinrahm et ses collaborateurs [1]:

$$T_c = (190.564 \pm 0.001) \text{ K.}$$

$$\rho_c = (162.66 \pm 0.002) \text{ Kg/m}^3.$$

$$P_c = (4.5922 \pm 0.00007) \text{ MPa.}$$

Pour la détermination de l'équation d'état, nous avons ajusté les données expérimentales (P, ρ, T) de Händel et ses collaborateurs [2] avec une moyenne de déviation (AAD) $\Delta P = 0.0027\%$ et une déviation maximale de 0.042%

Les paramètres calorifiques $\tilde{\mu}_2, \tilde{\mu}_3$ et $\tilde{\mu}_4$ ont été déterminés à partir d'un ajustement de l'équation d'état avec les données de la chaleur spécifique à volume constant C_v de Roder [3] à $\rho = \rho_c$ afin d'obtenir une équation fondamentale relative au méthane.

- ❖ Pour l'éthane, nous avons utilisé les paramètres critiques fixés par Douslin et Harrison [4]:

$$T_c = (305.322 \pm 0.0015) \text{ K.}$$

$$\rho_c = (206.18 \pm 0.015) \text{ Kg/m}^3.$$

$$P_c = (4.8722 \pm 0.007) \text{ MPa.}$$

Pour l'é

quation d'état, nous avons ajusté les données expérimentales (P, ρ, T) mesurées par Douslin et Harrison [4] avec une moyenne de déviation (AAD) $\Delta P = 0.0065\%$ et une déviation maximale de 0.16% . Nous avons justifié notre résultat par l'application du système aux données expérimentales (P, ρ, T) mesurés par Funke et al. et Claus et al. [5, 6]. Pour Funke et son équipe [5], nous avons obtenues une moyenne de déviation (AAD) $\Delta P = 0.11\%$ et une déviation maximale de 0.32% . En ce qui concerne les mesures de Claus et ses collaborateurs. [6], nous avons obtenues nous avons obtenues une moyenne de déviation (AAD) $\Delta P = 5.88 \times 10^{-6}\%$ et une déviation maximale de 0.0021% .

Les paramètres calorifiques $\tilde{\mu}_2, \tilde{\mu}_3$ et $\tilde{\mu}_4$ ont été déterminés à partir d'un ajustement de l'équation d'état avec les données de la chaleur spécifique à volume constant C_v de

Abdulagatov [7] et confirmés aussi par l'ajustement données de la chaleur spécifique à pression constante de C_p de Miyazaki et Bier [8, 9].

- ❖ En ce qui concerne le n-propane, malgré l'abondance des mesures expérimentales (voir Tableau IV-2), nous n'avons pas pu déterminer une équation d'état fondamentale qui décrit les propriétés thermodynamiques autour du point singulier.
- ❖ Pour le n-butane, nous avons utilisé les paramètres critiques fixés par Goodwin [10]:

$$T_c = 425.16 \text{ K.}$$

$$\rho_c = 227.85 \text{ Kg/m}^3.$$

$$P_c = 3.798 \text{ MPa.}$$

Pour l'équation d'état, nous avons ajusté les données expérimentales (P, ρ, T) mesurées par Beattie et son équipe [11, 12] avec une moyenne de déviation (AAD) $\Delta P = 0.0011\%$ et une déviation maximale de 1.31 %.

Vue l'absence des données expérimentales calorifiques dans la littérature, nous n'avons pas pu déterminer une équation fondamentale pour le n-butane.

Le calcul des amplitudes et des rapports d'amplitudes critiques, nous en permis de prédire des valeurs pour la chaleur spécifique isochorique C_v dans l'intervalle de validité de l'équation d'état.

- ❖ Pour le n-pentane, nous avons utilisé les paramètres critiques fixés par mesurés par Kurumov [13]:

$$T_c = (425.16 \pm 0.001) \text{ K.}$$

$$\rho_c = (227.85 \pm 0.02) \text{ Kg/m}^3.$$

$$P_c = (3.798 \pm 0.007) \text{ MPa.}$$

L'ajustement des données expérimentales mesurées par Kurumov [13] nous mène à la détermination d'une équation d'état pour le n-pentane avec une moyenne de déviation (AAD) $\Delta P = 0.0043\%$ et une déviation maximale de 0.56 %.

Les paramètres calorifiques $\tilde{\mu}_2$ et $\tilde{\mu}_3$ ont été déterminés à partir d'un ajustement de l'équation d'état avec les données de la chaleur spécifique à volume constant C_v de Abdulagatov [7] et confirmés par l'ajustement des données de la chaleur spécifique à pression constante de C_p de Grigoryev et al. [14].

- ❖ Pour le n-hexane, nous avons utilisé les paramètres critiques mesurés par Kurumov et Grigoriev [13, 15]:

$$T_c = 507.2 \text{ K.}$$
$$\rho_c = 233.6 \text{ Kg/m}^3.$$
$$P_c = 3.0282 \text{ MPa.}$$

Pour l'équation d'état, nous avons ajusté les données expérimentales (P, ρ, T) mesurées par Kurumov et Grigoryev [15] avec une moyenne de déviation (AAD) $\Delta P = 0.0081\%$ et une déviation maximale de 1.21 %.

Les paramètres calorifiques $\tilde{\mu}_2$ et $\tilde{\mu}_3$ ont été déterminés à partir d'un ajustement de l'équation d'état avec les données de la chaleur spécifique à volume constant C_v de par Amirkhanov [16] et affirmés par l'ajustement données de la chaleur spécifique à pression constante de C_p de Gerasimov [17].

En perspective nous envisageons:

- Appliquer le modèle de calcul sur les données expérimentales de la vitesse du son dans chaque n-alcane afin d'améliorer les résultats que nous avons obtenus.
- Compléter ce travail par la détermination d'une équation d'état fondamentale pour le n-propane.
- Réaliser un programme en langage Fortran qui relie les facteurs acentriques des différents n-alcane étudiés par une fonction multi-variables et l'insérer dans le programme principal.
- Appliquer le modèle du crossover aux mélanges binaires.

Bibliographie

- [1] R. Kleinrahm, W. Duschek, W. Wagner, (Pressure, Density, Temperature) Measurements in the Critical Region of Methane, *J. Chem. Thermodyn.*, 18, 12 (1986) 1103–1114.
- [2] G. Händel, R. Kleinrahm, W. Wagner, Measurements of the (Pressure, Density, Temperature) Relation of Methane in Homogeneous Gas and Liquid Regions in the Temperature Range from 100K to 260K and at Pressures up to 8MPa, *J. Chem. Thermodyn.*, 24, 7 (1992) 685–695.
- [3] H. M. Roder, Measurements of Specific-Heats, C_p , and C_v , of Dense Gaseous and Liquid Ethane, *J. Res. Natl. Bur. Stand., A*, 80, 5-6 (1976) 739–759.
- [4] D. R. Douslin, R. H. Harrison, Pressure, Volume, Temperature Relations of Ethane, *J. Chem. Thermodyn.*, 5, 4 (1973) 491–512.
- [5] M. Funke, R. Kleinrahm, W. Wagner, Measurement and Correlation of the (P , ρ , T) Relation of Ethane I. The Homogeneous Gas and Liquid Regions in the Temperature Range from 95K to 340K at Pressures up to 12MPa, *J. Chem. Thermodyn.*, 34, 12 (2002) 2001–2015.
- [6] P. Claus, R. Kleinrahm, W. Wagner, Measurements of the (P , ρ , T) Relation of Ethylene, Ethane, and Sulphur Hexafluoride in the Temperature Range from 235K to 520K at Pressures up to 30MPa using Anaccurate Single-Sinker Densimeter, *J. Chem. Thermodyn.*, 35, 1 (2003) 159–175.
- [7] I. M. Abdulagatov, S. B. Kiselev, L. N. Levina, Z. R. Zakaryayev, O. N. Mamchenkova, Experimental and Theoretical Studies of the Crossover Behavior of the Specific Heat C_v , α of Ethane, Propane, and their Mixture at Critical Isochores, *Int. J. Thermophys.*, 17, 2 (1996) 423-440.
- [8] T. Miyazaki, O. A. V. Hejmadi, J. E. Powers, A New High-Pressure Recycle-Flow Calorimeter and Results of Determinations with Ethane, *J. Chem. Thermodyn.*, 12, 2 (1980) 105-124.
- [9] K. Bier, J. Kunze, G. Maurer, Thermodynamic Properties of Ethane from Calorimetric Measurements, *J. Chem. Thermodyn.*, 8, 9 (1976) 857–868.
- [10] R. D. Goodwin, Isobutane: Provisional Thermodynamic Functions from 114 to 700 K at Pressures to 700 bar, *Natl. Bur. Stand. (US) Int. Rep.*, (1979) 79-1621.
- [11] J. A. Beattie, G. L. Simard, G. -J. Su, The Vapor Pressure and Critical Constants of Normal Butane, *J. Am. Chem. Soc.*, 61, 1 (1939) 24–26.

- [12] J. A. Beattie, G. L. Simard, G. -J. Su, The Compressibility of and an Equation of State for Gaseous Normal Butane, *J. Am. Chem. Soc.*, 61, 1 (1939) 26–27.
- [13] D. S. Kurumov, B. A. Grigoriev, A Generalized Scaled Equation of State for *n*-Alkanes (Methane to *n*-Nonane) in the Critical Region, *Int. J. Thermophys.*, 12, 3 (1991) 549-562.
- [14] B.A.Grigoryev, Y.L. Rastorguyev, D.S. Kurumov, A.A. Gerasimov, V.F. Kharin, S.A. Plotnikov, Thermodynamic Properties of n-Pentane, *Int. J. Thermophys.* 11, 3 (1990) 487-502.
- [15] D. S. Kurumov, B. A. Grigoryev, Experimental Study of Normal-Hexane P, V, T Dependence in a Critical Region, *russ. j. phys. chem.*, 56, 3 (1982) 551–555.
- [16] Kh. I. Amirkhanov, B. G. Alibekov, D. I. Vikhrov, V. A. Mirskaya, Isochoric Heat Capacity and Other Caloric Properties of n-Alkanes, *Dagestan Scientific Center of The Russian Academy of Sciences, Makhachkala*, (1981) 440.
- [17] A. A. Gerasimov, B. A. Grigoryev, *Teplofiz. Viz. Temp.* 21 (1983) 471–474 (B. A. Grigoryev, Yu L. Rastorguev, G. S. Yanin, Experimental Determination of the Iso-baric Specific Heat of n-Alkanes, *Iz. Vyssh. Uchebn. Zaved. Neft Gaz*, 18, 10 (1975) 63-66.

Annexe 1

A. Relations Thermodynamiques

A.1. Quantités Thermodynamiques Réduites

$$\tilde{T} = -\frac{T_c}{T}, \quad \tilde{\mu} = \frac{\mu \rho_c T_c}{TP_c}, \quad \tilde{P} = \frac{PT_c}{TP_c}, \quad (\text{A.1})$$

$$\tilde{\rho} = \frac{\rho}{\rho_c}, \quad \tilde{A} = \frac{AT_c}{VTP_c}, \quad \tilde{U} = \frac{U}{VP_c}, \quad (\text{A.2})$$

$$\tilde{S} = \frac{ST_c}{VP_c}, \quad \tilde{H} = \frac{HT_c}{VTP_c}, \quad \tilde{\chi} = \left[\frac{\partial \tilde{\rho}}{\partial \tilde{\mu}} \right]_T, \quad (\text{A.3})$$

$$\tilde{C}_v = \frac{C_v T_c}{VP_c}, \quad \tilde{C}_p = \frac{C_p T_c}{VP_c}, \quad \tilde{W} = W \left[\frac{\rho_c T_c}{P_c T} \right]^{1/2}, \quad (\text{A.4})$$

où T est la température, ρ est la masse volumique, P est la pression, μ est le potentiel chimique, A est l'énergie libre de Helmholtz, U est l'énergie interne, S est l'entropie, C_v la capacité de la chaleur spécifique isochorique, C_p est la capacité de la chaleur spécifique isobarique et W est la vitesse du son.

A.2. Relations différentielles

Les relations différentielles sont

$$d\tilde{A} = -Ud\tilde{T} + \tilde{\mu}d\tilde{\rho}, \quad (\text{A.5})$$

$$d\tilde{P} = Ud\tilde{T} + \tilde{\rho}d\tilde{\mu}, \quad (\text{A.6})$$

$$d\tilde{S} = -\tilde{T}d\tilde{U} - \tilde{\mu}d\tilde{\rho}, \quad (\text{A.7})$$

$$d\tilde{H} = -\tilde{T}d\tilde{U} + \tilde{\rho}d\tilde{\mu}, \quad (\text{A.8})$$

avec

$$\tilde{P} = \tilde{\mu}\tilde{\rho} - \tilde{A}, \quad (\text{A.9})$$

$$\tilde{S} = -\tilde{T}\tilde{U} - \tilde{A}, \quad (\text{A.10})$$

$$\tilde{H} = \tilde{P} - \tilde{T}\tilde{U}, \quad (\text{A.11})$$

A.3. Equations d'état

Les équations d'état sont

$$\Delta\tilde{T} = \tilde{T} + 1, \quad (\text{A.12})$$

$$\Delta\tilde{\rho} = \tilde{\rho} - 1, \quad (\text{A.13})$$

$$\tilde{A} = \tilde{\rho}\tilde{\mu}_0(\tilde{T}) + \tilde{A}_0(\tilde{T}) + \Delta\tilde{A}, \quad (\text{A.14})$$

avec

$$\tilde{A}_0(\tilde{T}) = -1 + \sum_{j=1} \tilde{A}_j (\Delta\tilde{T})^j, \quad (\text{A.15})$$

$$\tilde{\mu}_0(\tilde{T}) = \sum_{j=0} \tilde{\mu}_j (\Delta\tilde{T})^j, \quad (\text{A.16})$$

Le terme $\Delta\tilde{A}$ dans (A.14) est la partie de crossover de l'énergie libre comme spécifié ci-dessus.

A.4. Quantités des Dérivées Thermodynamiques

Les quantités des dérivées thermodynamiques sont

$$\tilde{\mu}_0 = \Delta\tilde{\mu} + \tilde{\mu}_0(\tilde{T}), \quad (\text{A.17})$$

$$\Delta\tilde{\mu} = \left[\frac{\partial \Delta\tilde{A}}{\partial \Delta\tilde{\rho}} \right]_{\Delta\tilde{T}}, \quad (\text{A.18})$$

$$\tilde{\chi}^{-1} = \left[\frac{\partial^2 \Delta\tilde{A}}{\partial \Delta\tilde{\rho}^2} \right], \quad (\text{A.19})$$

$$\tilde{U} = -\frac{d\tilde{A}_0(\tilde{T})}{d\tilde{T}} - \tilde{\rho} \frac{d\tilde{\mu}_0(\tilde{T})}{d\tilde{T}} - \left[\frac{\partial \Delta\tilde{A}}{\partial \Delta\tilde{T}} \right]_{\Delta\tilde{\rho}}, \quad (\text{A.20})$$

$$\left[\frac{\partial \tilde{P}}{\partial \tilde{T}} \right]_{\tilde{\rho}} = -\frac{d\tilde{A}_0(\tilde{T})}{d\tilde{T}} + \tilde{\rho} \frac{\partial^2 \Delta\tilde{A}}{\partial \Delta\tilde{\rho} \partial \Delta\tilde{T}} - \left[\frac{\partial \Delta\tilde{A}}{\partial \Delta\tilde{T}} \right]_{\Delta\tilde{\rho}}, \quad (\text{A.21})$$

$$\frac{\tilde{C}_v}{T^2} = -\frac{d^2 \tilde{A}_0(\tilde{T})}{d\tilde{T}^2} - \tilde{\rho} \frac{d^2 \tilde{\mu}_0(\tilde{T})}{d\tilde{T}^2} - \left[\frac{\partial^2 \Delta\tilde{A}}{\partial \tilde{T}^2} \right]_{\Delta\tilde{\rho}}, \quad (\text{A.22})$$

$$\tilde{C}_p = \tilde{C}_v + \frac{\tilde{\chi}}{\tilde{\rho}^2} \left\{ \tilde{P} - \tilde{T} \left[\frac{\partial \tilde{P}}{\partial \tilde{T}} \right]_{\tilde{\rho}} \right\}^2, \quad (\text{A.23})$$

$$\tilde{W} = \left[\frac{\tilde{\rho} \tilde{C}_p}{\tilde{\chi} \tilde{C}_v} \right]^{1/2}, \quad (\text{A.24})$$

B. Equations de Landau à six-Terme du modèle du crossover

B.1. Equations d'état

Les équations d'états sont les suivantes

$$\begin{aligned} \Delta\tilde{A}_r = & \frac{1}{2}tM^2TD + \frac{1}{4!}u_0M^4D^2U + \frac{1}{5!}a_{05}M^5D^{5/2}VU \quad + \\ & \frac{a_{06}}{6!}M^6 + \frac{1}{6!}a_{06}M^6D^3U^{3/2} + \frac{1}{4!}a_{14}tM^4TD^2U^{1/2} + \frac{1}{2!2!}a_{22}t^2M^2T^2DU^{-1/2} - \frac{1}{2}t^2K \end{aligned} \quad (\text{B.1})$$

Les fonctions d'échelles T , D , U , K , et V sont définies par

$$T(l) = Y^{(2-1/\nu)/\omega}(l), \quad (\text{B.2})$$

$$D(l) = Y^{(-\eta/\omega)}(l), \quad (\text{B.3})$$

$$U(l) = Y^{1/\omega}(l), \quad (\text{B.4})$$

$$K(l) = K_0[Y^{-\alpha/\Delta}(l) - 1], \quad (\text{B.5})$$

$$V(l) = Y^{(2\omega_a-1)/2\omega}, \quad (\text{B.6})$$

La fonction de crossover Y est obtenue à partir de l'équation suivante

$$1 - (1 - \bar{u})Y(l^*) = \bar{u} \left[\frac{\Lambda^2}{k^2} + 1 \right]^{1/2} Y^{1/\omega}(l^*), \quad (\text{B.7})$$

avec

$$\begin{aligned} K^2 = & tT + \frac{1}{2}u\Lambda M^2DU + \frac{a_{05}}{6}M^3D^{3/2}VU + \frac{a_{06}}{24}M^4D^2U^{3/2} \\ & + \frac{a_{14}}{2}tM^2TDU^{1/2} + \frac{a_{22}}{2}t^2T^2U^{-1/2} \end{aligned} \quad (\text{B.8})$$

B.2. Dérivées Thermodynamiques

Les dérivées thermodynamiques sont

$$\left[\frac{\partial \Delta \tilde{A}}{\partial \Delta \tilde{T}} \right]_{\Delta \tilde{p}} = c_t \left[\frac{\partial \Delta \tilde{A}_r}{\partial t} \right]_M, \quad (\text{B.9})$$

$$\left[\frac{\partial \Delta \tilde{A}}{\partial \Delta \tilde{p}} \right]_{\Delta \tilde{T}} = c_\rho \left[\frac{\partial \Delta \tilde{A}_r}{\partial M} \right]_t \quad (\text{B.10})$$

$$\left[\frac{\partial^2 \Delta \tilde{A}}{\partial \Delta \tilde{T}^2} \right]_{\Delta \tilde{p}} = c_t^2 \frac{\left(\frac{\partial^2 \Delta \tilde{A}_r}{\partial t^2} \right)_M}{\left[1 - c \left(\frac{\partial^2 \Delta \tilde{A}_r}{\partial M \partial t} \right) \right]^2 - c^2 \left(\frac{\partial^2 \Delta \tilde{A}_r}{\partial t^2} \right)_M \left(\frac{\partial^2 \Delta \tilde{A}_r}{\partial M^2} \right)_t}, \quad (\text{B.11})$$

$$\left[\frac{\partial^2 \Delta \tilde{A}}{\partial \Delta \tilde{p}^2} \right]_{\Delta \tilde{T}} = c_\rho^2 \frac{\left(\frac{\partial^2 \Delta \tilde{A}_r}{\partial M^2} \right)_M}{\left[1 - c \left(\frac{\partial^2 \Delta \tilde{A}_r}{\partial M \partial t} \right) \right]^2 - c^2 \left(\frac{\partial^2 \Delta \tilde{A}_r}{\partial t^2} \right)_M \left(\frac{\partial^2 \Delta \tilde{A}_r}{\partial M^2} \right)_t}, \quad (\text{B.12})$$

$$\left[\frac{\partial^2 \Delta \tilde{A}}{\partial \Delta \tilde{p} \partial \Delta \tilde{T}} \right]_{\Delta \tilde{T}} = c_\rho c_t \frac{\left\{ \left(\frac{\partial^2 \Delta \tilde{A}_r}{\partial M \partial t} \right) - c \left[\left(\frac{\partial^2 \Delta \tilde{A}_r}{\partial M \partial t} \right)^2 - \left(\frac{\partial^2 \Delta \tilde{A}_r}{\partial t^2} \right)_M \left(\frac{\partial^2 \Delta \tilde{A}_r}{\partial M^2} \right)_t \right] \right\}}{\left[1 - c \left(\frac{\partial^2 \Delta \tilde{A}_r}{\partial M \partial t} \right) \right]^2 - c^2 \left(\frac{\partial^2 \Delta \tilde{A}_r}{\partial t^2} \right)_M \left(\frac{\partial^2 \Delta \tilde{A}_r}{\partial M^2} \right)_t}, \quad (\text{B.13})$$

B.3. Quantités des Dérivées Thermodynamiques de premier ordre dans c

Les dérivées thermodynamiques de premier ordre dans c sont

$$\left[\frac{\partial^2 \Delta \tilde{A}}{\partial \Delta \tilde{T}^2} \right]_{\Delta \tilde{p}} = c_t^2 \left[\frac{\partial^2 \Delta \tilde{A}}{\partial \Delta t^2} \right]_M \left(1 + 2c \left[\frac{\partial^2 \Delta \tilde{A}}{\partial M \partial t} \right] \right), \quad (\text{B.14})$$

$$\left[\frac{\partial^2 \Delta \tilde{A}}{\partial \Delta \tilde{p}^2} \right]_{\Delta \tilde{T}} = c_\rho^2 \left[\frac{\partial^2 \Delta \tilde{A}}{\partial \Delta M^2} \right]_t \left(1 + 2c \left[\frac{\partial^2 \Delta \tilde{A}}{\partial M \partial t} \right] \right), \quad (\text{B.15})$$

$$\left[\frac{\partial^2 \Delta \tilde{A}}{\partial \Delta \tilde{p} \partial \Delta \tilde{T}} \right] = c_\rho c_t \left\{ \left[\frac{\partial^2 \Delta \tilde{A}}{\partial M \partial t} \right] + c \left[\frac{\partial^2 \Delta \tilde{A}}{\partial M \partial t} \right]^2 + c \left[\frac{\partial^2 \Delta \tilde{A}}{\partial t^2} \right]_M \left[\frac{\partial^2 \Delta \tilde{A}}{\partial M^2} \right]_t \right\} \quad (\text{B.16})$$

B.4. Dérivées de la fonction de crossover

Les dérivées de la fonction de crossover sont

$$\left[\frac{\partial k^2}{\partial t} \right]_M = F_1(t, M) T, \quad (\text{B.17})$$

$$\left[\frac{\partial k^2}{\partial M} \right]_t = F_1(t, M) u \Lambda M U D, \quad (\text{B.18})$$

$$\left[\frac{\partial Y}{\partial t} \right]_M = F_2(t, M) T, \quad (\text{B.19})$$

$$\left[\frac{\partial Y}{\partial M} \right]_t = F_2(t, M) u \Lambda M U D, \quad (\text{B.20})$$

$$F_1 = \frac{1}{1 + f_1 f_2}, \quad (\text{B.21})$$

$$F_2 = f_1 Y F_1, \quad (\text{B.22})$$

$$f_1 = \left[\frac{\Lambda^2}{2k^4} \right] \left[1 + \frac{\Lambda^2}{k^2} \right]^{-1} \left[\frac{1}{\omega} + \frac{(1-\bar{u})Y^{-1}}{1-(1-\bar{u})Y} \right], \quad (\text{B.23})$$

$$f_2 = - \left[\left(\frac{2-\nu^{-1}}{\omega} \right) i T + UD \left(\frac{1-\eta}{\omega} \right) u \Lambda M^2 \right], \quad (\text{B.24})$$

Annexe 2

Programmes informatiques pour des fluides d'un composant

Cette annexe constitue les programmes informatiques en Fortran pour évaluer les propriétés thermodynamiques des fluides, tel que la pression, la chaleur spécifique isochorique, la chaleur spécifique isobarique, et la vitesse du son. Ce programme est constitué de plusieurs sous-routines:

MAIN : C'est le programme principal.

RANGE : ceci donne :

- la gamme de validité de l'équation d'état.

THERMO : calcul les propriétés suivantes :

- la pression : les mêmes unités que la pression critique.
- La chaleur spécifique isochorique $C_v : \text{KJ.Kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$.
- La chaleur spécifique isobarique $C_p : \text{KJ.Kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$.
- La vitesse du son $C_s : \text{m.s}^{-1}$.

COEX : calcul :

- Les masses volumiques réduites de coexistence liquide – vapeur.

COEXSY : calcul :

- La première conjecture pour les masses volumiques de coexistence.

DIFF : calcul :

- L'énergie libre de Helmholtz.
- Les premiers et deuxièmes dérivés du l'énergie libre de Helmholtz.

XOVER : calcul :

- Les fonctions de crossover.

1- RANGE :

FUNCTION RANGE (TEMP, DENS)

```
C -----  
C THIS FUNCTION GIVES 2ND DERIVATIVE OF THE FREE ENERGY, AND  
C  THUS  
C  SUPPLIES "CHI^(-1)"= THE INVERSE OF THE COMPRESSIBILITY THAT  
C  JUDGES THE RANGE OF VALIDITY OF THE EQUATION.
```

```
C -----
```

IMPLICIT DOUBLEPRECISION (A-H,O-Z)

COMMON /COEFFS/ A(20),Q(20)

```
C -----
```

P3=A(2)
 W=q(2)
 P2=A(4)
 P1=A(5)
 UBAR=A(1)
 USTAR=Q(01)
 COET=A(14)
 COED=A(15)
 CC=A(7)/COET/COED
 P11=A(8)
 TCNEW=Q(4)
 RHCNEW=Q(5)
 T=TEMP/TCNEW-1.D0
 TSTAR=1.D0+T
 TTILDE=1.D0-1.D0/TSTAR
 RT=TTILDE/COET
 RHSTAR=DENS/RHCNEW
 DRHO=RHSTAR-1.-P11*TTILDE
 AM=DRHO/COED

C -----
 C THIS SECTION CAL. THE COEXISTENCE PROPERTY
 HISING=0.0
 IF(RT.LT.0.0) THEN
 C CALL COEX (AMCOEX, DADT, AACOEX, RT, CHIR)
 CALL COEX (AML, AMR, DADTL, DADTR, HISING, PXOVER, T, CHIRL,
 CHIRR,
 + DADTML, DADTMR)
 432 AML=AML-CC*DADTL
 AMR=AMR-CC*DADTR
 IF(AM.GT.AMR.OR.AM.LT.AML) GOTO 400
 RANGE=CHIRL/COED/COED*(1.+2.*CC*DADTML)
 IF(AM.GT.0.0D0)RANGE=CHIRR/COED/COED*(1.+2.*CC*DADTMR)
 RETURN
 END IF


```

400 CONTINUE
C -----
C THIS SECTION DO MIXING
  CALL DIFF (DER1, DER2, AA, RT, AM, B1, B2, B32)
C H0 AND SISING ARE THE ZERO ORDER APPROX. OF MIXING
  SISING=-DER1
  H0=DER2
C AMMIX AND RTMIX ARE MIXED VARIABLES
  AMMIX=AM-CC*SISING
  RTMIX=RT+CC*H0
DO 117 J=1,20
  CALL DIFF (DER1, DER2, AA, RTMIX, AMMIX, B1, B2, B3, 1)
  RTMIX1=RT+CC*DER2
  AMMIX1=AM+CC*DER1
  ERT=ABS (RTMIX1-RTMIX)
  ERM=ABS ((AMMIX1-AMMIX)/AMMIX)
  RTMIX=RTMIX1
  AMMIX=AMMIX1
  IF (ERT.LE.0.002.AND.ERM.LE.0.5D-4) GOTO 644
117 CONTINUE
C -----
644 CALL DIFF(SS0,HISING,AISING,RTMIX,AMMIX,B1,B2,RR,2)
  RANGE=(1.+2.*CC*B2)*RR/COED/COED
C -----
RETURN
  END

```

2- THERMO

```

SUBROUTINE THERMO (TEMP, DENS, PRESS, CV, CP, CS,
+ ENERGY, ENTHPY, SUS, NF, JC)
C -----

```

C THIS FUNCTION CALCULATES THE PRESSURE WITH THE XOVER
 FUNCTION
 C INPUT: TEMP (IN K),
 C DENS (IN ANY UNIT BUT SHOULD BE THE SAME AS THE CRITICAL
 DENSITY.)
 C OUTPUT: PRESS, CP, CV, CS (SPEED OF SOUND), ENERGY, ENTHALPY
 C WHEN NF=1 PRESS IS CALCULATED
 C NF=2 PRESS AND CV ARE CALCULATED
 C NF=3 PRESS, CV, CP AND CS ARE CALCULATED
 C WHEN JC=0 POINT IS OUTSIDE TWO PHASE REGION
 C WHEN JC=1 POINT IS INSIDE TWO PHASE REGION
 C -----
 IMPLICIT DOUBLEPRECISION (A-H, O-Z)
 COMMON /COEFFS/ A(20), Q(20), JAA(20)
 C PARAMETER (WMOL=44.009D03)
 C WMOL= MOLECULAR WEIGHT OF CO2
 C -----
 C P's ARE THE BACKGROUND CONSTANT IN THE ANALYTIC FUNCTION
 Ao (T)
 C THE RELATION THAT EXSITS BETWEEN A's AND P's IS $A_i = -P_i$,
 $P_4 = A(3)$
 $P_3 = A(2)$
 $P_2 = A(4)$
 $P_1 = A(5)$
 C COET AND COED USED HERE ARE IN FACT THE INVERSE OF THE
 REAL
 C COET, AND COED. (i.e) $COET^{-1} = A(14)$, AND $COED^{-1} = A(15)$
 $COET = A(14)$
 $COED = A(15)$
 C CC=MIXING CONSTANT IN SUITABLE "UNIT"
 C P11=THE CONSTANT D11 IN OUR PAPER
 $CC = A(7)/COET/COED$
 $P11 = A(8)$

C NOW TRY TO GET A REDUCED (BUT UNMIXED) TEMPERATURE AND DENSNSITY....

C CRITICAL PARAMETERS TC, RHC, PC ARE:

$$TC=Q(4)$$

$$RHC=Q(5)$$

$$PC=Q(6)$$

$$T=TEMP/TC-1.D0$$

$$TSTAR=1.D0+T$$

$$TTILDE=1.D0-1.D0/TSTAR$$

c IF(DABS(TTILDE).LE.10D-9)TTILDE=1.0D-7

$$RT=TTILDE/COET$$

$$RHSTAR=DENS/RHC$$

$$DRHO=RHSTAR-1.-P11*TTILDE$$

$$AM=DRHO/COED$$

$$JC=0$$

C -----

C THIS SECTION CAL. THE COEXISTENCE PROPERTY

C MIXING OF THE FIELD VARIABLES rt AND am VARIABLES FOR t<0...

$$HISING=0.0D0$$

$$RTI=RT$$

IF(RT.LT.0.0) THEN

DO 430 J=1,20

CALL COEX (AMCXL, AMCXR, DADTL, DADTR, HISING, PXOVER,

+ RTI, CHIRL, CHIRR, DATMR, DATML)

C THE NEXT TWO LINE GIVES THE LIQUID AND VAPOR DENSITIES

C AT A GIVEN TEMPERTAURE.

$$RHO1=Q(5)*(1.0+p11*Ttilde + (amcxl-CC*DADTL)*COED)$$

$$RHO2=Q(5)*(1.0+p11*Ttilde + (amcxr-CC*DADTR)*COED)$$

c PRINT *,temp,(temp-q(4))/temp,rho1/q(5),rho2/q(5)

c + ,(-rho1+rho2)/q(5)/2.0d0,(rho1+rho2)/q(5)/2.0d0

$$RTI1=RT+HISING*CC$$

$$ERT=ABS ((RTI1 -RTI)/RTI)$$

$$RTI=RTI1$$

IF(ERT.LE.1.0D-6)GOTO 432

```

430 CONTINUE
432 AML=AMCXL-DADTL*CC
    AMR=AMCXR-DADTR*CC
    IF(AM.GT.AMR.OR.AM.LE.AML) GOTO 400
    IF(NF.EQ.3) THEN
    PRINT *, '*** WARNING: THE POINT IS INSIDE THE CRITICAL POINT'
    PRINT *, '*** UNABLE TO CALCULATE CP AND SPEED OF SOUND'
    NF=2
    GOTO 336
    END IF
    JC=1
336 IF (NF.EQ.1) GOTO 665
C   WE NEED NUMERICAL DERIVATIVE FOR CV
    K=0
    H=1.0D-4
    IF (DABS(RT).LT.0.5D-4)H=H*1.0D-2
120 RTI=RT
    DO 1430 J=1,120
    CALL COEX (AMCXL, AMCXR, DADTL, DADTR, HISING, PXOVER,
+   RTI, CHIRL, DDADMM, DATML, DATMR)
    RTI1=RT+HISING*CC
    ERT=ABS ((RTI1-RTI)/RTI)
    RTI=RTI1
    IF (ERT.LE.1.0D-8) GOTO 1432
1430 CONTINUE
1432 IF(K.EQ.1) GOTO160
    IF(K.EQ.2) GOTO180
    AML=AMCXL-DADTL*CC
    AMR=AMCXR-DADTR*CC
    IF(AM.GT.AMR.OR.AM.LE.AML) GOTO 400
140 K=1
    H0=HISING
    P0=PXOVER
    RT=RT-H

```

```

GOTO 120
160 K=2
    HMN=HISING
    PMN=PXOVER
    RT=RT+2.0D0*H
    GOTO 120
180 DHDT=(HISING-HMN)/2.0D0/H/COED/COET
    DDHDTT=(HISING-2.0*H0+HMN)/H/H/COED/COET/COET
    DDPDTT=(PXOVER-2.0*P0+PMN)/H/H/COET/COET
    CVXOVR=DDPDTT+2.0*P11*DHDT-DRHO*DDHDTT
    GOTO 665
    END IF
C-----
400 CONTINUE
C  ABOVE CRITICAL TEMERATURE OR NOT INSIDE THE COEX CURVE ...
C-----
C  THIS SECTION DO MIXING
    CALL DIFF (DER1,DER2,AA,RT,AM,B1,B2,B3,1)
C  H0 AND SISING ARE THE ZERO ORDER APPROX. OF MIXIMG
    SISING=-DER1
    H0=DER2
C  AMMIX AND RTMIX ARE MIXED VARIABLES
    AMMIX=AM-CC*SISING
    RTMIX=RT+CC*H0
    DO 117 J=1,20
        CALL DIFF (DER1, DER2, AA, RTMIX, AMMIX, B1, B2, B3, 1)
        RTMIX1=RT+CC*DER2
        AMMIX1=AM+CC*DER1
        ERT=ABS (RTMIX1-RTMIX)
        ERM=ABS ((AMMIX1-AMMIX)/AMMIX1)
        RTMIX=RTMIX1
        AMMIX=AMMIX1
    IF (ERT.LE.0.25D-2.AND.ERM.LE.0.5D-4) GOTO 664

```

```

C   THE ERROR TOL HERE ARE CONSISTENT WITH H2O DATA I HAVE.
YOU MAY
C   CHANGE IT.
117 CONTINUE
C   -----
C   NOW CAL THE PRESSURE
664 CALL DIFF (SS0,HISING,AISING,RTMIX,AMMIX,DDADTT,DDADTM,
+   DDADMM,2)
C   NEXT LINE PXOVER IS THE SINGULAR PART OF THE PRESSURE.
PXOVER=HISING*AMMIX-AISING
C   NOW THE PRESSURE BACKGROUND PART.
665 RHODI=1.0d0+P11*TILDE

PBACK=1.D0+HISING/COED*RHODI+TILDE*(P1+TILDE*(P2+TILDE*P3))
+   +P4*TILDE**4
C   REDUCED TOTAL PRESSURE.
PTILDE=PXOVER+PBACK
PRESS=PC*TSTAR*PTILDE
IF (NF.EQ.1) RETURN
C   -----
C   NOW CAL THE CV
C   THE CALORIC BACKGROUND ARE:
AMU4=A(20)
AMU2=A(10)
AMU3=A(11)
AMU5=A(12)

IF (JC.EQ.1) GOTO 1665
C   D2ADT2, D2ADTM. D2ADM2 ARE MIXED RESULTS
D2ADT2=DDADTT*(1.0+2.0*CC*DDADTM)/COET/COET
D2ADTM=DDADTM/COET/COED+CC*(DDADTM*DDADTM+DDADTT
*DDADMM)/
+   COET/COED
D2ADM2=DDADMM*(1.0+2.0*CC*DDADTM)/COED/COED

```

```

CVXOVR=- (D2ADT2-P11*2.0*D2ADTM+P11*P11*D2ADM2)
1665 CVBACK=2.0d0*(P2-RHSTAR*AMU2) + 6.0d0*(P3-
RHSTAR*AMU3)*TTILDE
+   +12.0D0*(P4-RHSTAR*AMU4)*TTILDE*TTILDE
+   +20.0D0*(P5-RHSTAR*AMU5)*TTILDE*TTILDE*TTILDE
CVTILD=(CVXOVR+CVBACK)/TSTAR**2
CV=CVTILD*PC/TC/DENS*1.0D3
IF (NF.EQ.2) RETURN

C-----
C NOW CALCULATE THE ISOBARIC SPECIFIC HEAT CP AND SPEED OF
SOUND CS
DPDT=P1+P2*2.0D0*TTILDE+P3*3.0D0*TTILDE**2+RHSTAR*D2ADT
M
+   -P11*D2ADM2*RHSTAR-SS0/COET+P11*HISING/COED
+   +P4*4.0D0*TTILDE**3
CPTILD=CVTILD+1.0D0/D2ADM2/RHSTAR/RHSTAR* (
+   PTILDE+DPDT/TSTAR)**2
CP=CPTILD*PC/TC/DENS*1.0D3
CSSQ=PC/RHC*TEMP
+   /TC*CPTILD/CVTILD*RHSTAR*D2ADM2
CS=DSQRT(CSSQ)*1.0D3

C-----
C NOW CALCULATE THE ENTHPY H, AND THE ENERGY U,DPD.
DP0DT=P1+2.0D0*P2*TTILDE+3.0D0*P3*TTILDE*TTILDE
+   +4.0D0*P4*TTILDE**3
DMU0DT=AMU1+2.0D0*AMU2*TTILDE+3.0D0*TTILDE*TTILDE*AMU
3
+   +4.0D0*AMU4*TTILDE**3.D0+5.0D0*AMU5*TTILDE**4.D0
SUS=DDADMM*(1.0+2.0*CC*DDADTM)/COED/COED
ENGY=DP0DT-RHSTAR*DMU0DT+P11*HISING/COED-SS0/COET
ENERGY=ENGY* PC/TC/DENS*1.0D3
ENTHPY=PTILDE+TC/TEMP*ENGY
ENTHPY=ENTHPY*PC/TC/DENS*1.0D3*TEMP
RETURN

```

END

3- COEX

SUBROUTINE COEX (AML, AMR, DADTL, DADTR, AMU, PP, TEMP, DHDML,
DHDMMR,
+ DATML, DATMR)

C-----

C THIS ROUTINE CAL. THE COEXISTENT DENSITY XMCOEX BY
INPUTTING

C THE TEMPERATURE(NEGATIVE).

C AMR=COEX DENSITY AT LIQ. SIDE

C AML=COEX DENSITY AT GASE SIDE

C AMU=CHEM. POTENTIAL

C PP =VAPOR PRESSURE

C DADT,DHDM: DERIVATIVES OF HELMHOLTZ FREE ENERGY AND
CHEMICAL POTENTIAL

C-----

IMPLICIT DOUBLEPRECISION (A-H, O-Z)

COMMON/COEFFS/A(20), Q(20)

C-----

CALL COEXSY(X0, TEMP, A4)

Y0=-X0

C THIS IS THE FIRST GEUSS OF THE COEX. DENSITY.

C-----

DO 100 i=1,50

CALL DIFF (DADTR, F2X0, AAX0, TEMP, X0, DAT, DATMR, A21, 2)

CALL DIFF (DADTL, F2Y0, AAY0, TEMP, Y0, DAT, DATML, A22N, 2)

A22=-A22N

F1X0=F2X0*X0-AAX0

F1Y0=F2Y0*Y0-AAY0

B1=F1Y0-F1X0

B2=F2Y0-F2X0

A11=X0*A21

A12=Y0*A22


```

      DET=A12*A21-A22*A11
      X=X0 + (B2*A12-B1*A22)/DET
      Y=Y0 + (B1*A21-B2*A11)/DET
c    WRITE (6,*) X0, Y0
c    WRITE (6,*) F2X0, F2Y0, F2X0*X0-AAX0, F2Y0*Y0-AAAY0
      IF (DABS ((X-X0)/X).LE.1.0D-6)go to 30
      IF (DABS ((Y-Y0)/Y).LE.1.0D-6)go to 30
      X0=X
      Y0=Y
100  CONTINUE
20   FORMAT (' NOT CONVERGE IN COEX. ERRER=', E10.4)
30   AMR=X
      AML=Y
      AMU=F2X0
      PP=AMU*X0-AAX0
      DHDMR=A21
      DHDML=A22N
C    -----
      RETURN      END

```

4- COEXSY

```

      SUBROUTINE COEXSY (XMCOEX, TEMP, A4)
C    -----
C    THIS ROUTINE CALCULATES THE COEXISTENCE DENSITY XMCOEX
BY
C    INPUTTING THE TEMPERATURE (BELOW TC). A NEWTON METHOD
HAS BEEN
C    USED PROVIDED A FIRST GEUSS FOR THE COEXISTENCE DENSITY
IS GIVEN.
C    -----
      IMPLICIT DOUBLEPRECISION (A-H, O-Z)
      COMMON/COEFFS/A(20), Q(20)
      EQUIVALENCE (W, Q(2)), (UBAR,A(1)),(USTAR,Q(1)),(ETA,Q(8))
      PARAMETER (H=1.D-5)

```

```

C -----
  ALPHA=0.11
  BETA=0.3255
  ANU= (2.-ALPHA)/3.
C ANU IS THE EXPONENT OF THE CORRELAION LENGTH.
  U0=UBAR*USTAR
C -----
  XM0=1.29*DSQRT(3./U0)*2.**BETA*ABS(TEMP)**BETA*
+ (UBAR*A(6)**(W/2.))**((1.-2.*BETA)/W)
C THIS IS THE FIRST GEUSS OF THE COEXISTENCE DENSITY.
C -----
C NOW INTERATIONS
  DO 10 J=1,50
  CALL DIFF (DADT, HH0, AA0, TEMP, XM0, A3, A4, DHDM, 2)
  XM2=XM0-HH0/DHDM
  ERRER=DABS ((XM2-XM0)/XM2)
  IF(ERRER.LE.1.D-2)GOTO 30
  XM0=XM2
10 CONTINUE
  WRITE(6,20) ERRER
20 FORMAT (' NOT CONVERGE IN COEX. ERRER=', E10.4)
30 XMCOEX=XM2
C -----
  RETURN
  END

```

5- DIFF

SUBROUTINE DIFF (DADT, DADM, AA, RT, XM, DDADTT, DDADMT,
DDADMM, J)

```

  IMPLICIT DOUBLEPRECISION (A-H, O-Z)
  COMMON/COEFFS/A(20), Q(20)
  EQUIVALENCE (A(1), UBAR),(Q(1),USTAR),(A(6),XLMD2),
+ (Q(2),W),(Q(8),ETA)
+ ,(A05,A(16)),(A06,A(17)),(A14,A(18)),(A22,A(19))

```

```

C -----
C
C CRITICAL EXPONENTS, WHERE VV IS THE RECIPROCAL
C OF THE CRITICAL EXPONENT OF THE CORRELATION LENGTH.
C
C     ALPHA=0.11
C     VV=3./(2.-ALPHA)
C U0 IS THE SYSTEM DEPENDENT COUPLING CONSTANT
C     U0=UBAR*USTAR*DSQRT (A(6))
C Ai's ARE THE CONTANTS FORMED OF A COMBINATION OF CIRICAL
C EXPONENTS.
C     A1=(2.-VV)/W
C     A2=(1.0-ETA)/W
C     A3=(2.0-VV-ETA)/W
C     A4=(1.-2.*ETA)/W
C     A5=ALPHA*VV/W
C     A6=(1.D0-2.D0*.325D0)*A5/ALPHA
C     A7=2.0D0*0.325D0*VV/W
C     EE1=(0.25D0-0.5D0*ETA)/W
C     EE2=(1.5D0-VV)/W
C     E05=((2.0D0-ALPHA-5.0D0*0.325)*VV+2.1)/W
C     E06=6.0D0*EE1
C     E14=4.0D0*EE1+EE2
C     E22=2.0D0*(EE1+EE2)
C -----
C THIS SUBROUTINE IS CALLED TO PROVIDE THE CROSSOVER
C FUNCTIONS
C     CALL XOVER(TT,DD,UU,YY,XKK,XKP2,RT,XM)
C -----
C DYYDM AND DYYDT ARE DERIVATIVES OF XOVER FUNCTN WITH
C W.R.T. TO
C THE FIELD VARIABLES XM AND RT
C F1,F2,F3 AND F4 ARE THE FUNCTNS NEEDED TO CALCULATE THE
C DERIVATIVES.

```

```

F1=UBAR*XLMD2/XKP2/XKP2*(1.D0+XLMD2/XKP2)**(W/2.-1.)
+ *W/2.
F2=-RT*A1*TT*YY-U0*XM*XM/2.*UU*DD*YY*A2
F3=F1/(1.D0+F1*F2)
S1=(1.D0+XLMD2/XKP2)**(1./2.)
FN1=(UBAR-1.D0)-UBAR/W*S1*UU/YY
FN2=-2.0D0*XKP2*XKP2*S1/(XLMD2*UBAR*UU)
R2=-F2/(YY*YY)
XLK1=(FN1*FN2/R2-1.0D0)
XM1=UU/YY
TERM1=A05*YY**E05*XM**3
TERM2=A06*YY**E06*XM**4
TERM3=A14*YY**E14*XM**2
TERM4=A22*YY**E22
F4=0.5*RT*XM*XM*A3*TT*DD/YY
+ +U0*XM**4/24.*A4*DD*DD*UU/YY
+ +A5*RT*RT/2.*Q(10)*YY**(-1.-A5)
+ +E05*TERM1/YY*XM*XM/120.0
+ +E06*TERM2/YY*XM*XM/720.0
+ +E14*TERM3/YY*XM*XM*RT/24.0
+ +E22*TERM4/YY*XM*XM*RT*RT/4.0D0
*
      DYYDT=TT/R2/XLK1
      DYYDM=U0*XM*UU*DD/R2/XLK1
C   WRITE(6,*)Q(10)
C   -----
C   NOW THE HELMHOLTZ FREE ENERGY AND ITS DERIVATIVES...
      AA=0.5*RT*XM*XM*TT*DD+U0/24.*XM**4*UU*DD*DD
+   -RT*RT/2.*XKK
C   FIRST DERIVATIVES.....
+   +TERM1*XM*XM/120.0D0
+   +TERM2*XM*XM/720.0D0
+   +TERM3*XM*XM*RT/24.0D0
+   +TERM4*XM*XM*RT*RT/4.0D0

```

$$DADM=RT*XM*TT*DD+U0/6.*XM**3*UU*DD*DD+F4*DYYDM$$

$$+ +TERM1*XM/24.0$$

$$+ +TERM2*XM/120.0D0$$

$$+ +TERM3*XM*RT/6.0D0$$

$$+ +TERM4*XM*RT*RT/2.0D0$$

$$DADT=0.5*XM*XM*TT*DD-RT*XKK+F4*DYYDT$$

$$+ +TERM3*XM*XM/24.0D0$$

$$+ +TERM4*XM*XM*RT/2.0D0$$

C

IF(J.EQ.1)RETURN

C

C NOW CALCULATE THE 2ND DERIVATIVES IF DESIRED.

C G1 AND G2 ARE THE FUNCTIONS TO BE USED

$$G1=(2.D0+(1.D0+W/2.D0)*XLMD2/XKP2)/XKP2/(1.D0+XLMD2/XKP2)$$

$$G2=A1*(A1-1.D0)*RT*TT+A2*(A2-1.D0)*U0*XM*XM*UU*DD/2.$$

*

$$DKP2DT=TT+R2*DYYDT$$

$$DKP2DM=U0*XM*UU*DD+R2*DYYDM$$

$$DS1DT=-0.5D0*XLMD2/XKP2/XKP2/S1*DKP2DT$$

$$DS1DM=-0.5D0*XLMD2/XKP2/XKP2/S1*DKP2DM$$

$$DXM1DT=(1.-W)/W*YY*DYYDT$$

$$DXM1DM=(1.-W)/W*YY*DYYDM$$

$$DF1DT=-UBAR/W*(DS1DT+DXM1DT*S1)*UU/YY$$

$$DF1DM=-UBAR/W*(DS1DM+DXM1DM*S1)*UU/YY$$

$$DF2DT=(-2.D0*XKP2)/(XLMD2*UBAR)*(DS1DT*XKP2+$$

$$+ 2.D0*S1*DKP2DT)/UU-(FN2/(W*YY))*DYYDT$$

$$DF2DM=(-2.D0*XKP2)/(XLMD2*UBAR)*(DS1DM*XKP2+$$

$$+ 2.D0*S1*DKP2DM)/UU-(FN2/(W*YY))*DYYDM$$

*

$$DR2DT=A1*TT/YY+G2*DYYDT/YY/YY$$

$$DR2DM=A2*U0*XM*UU*DD/YY+G2*DYYDM/(YY*YY)$$

*

$$DDYDTT=((A1/YY*DYYDT-DR2DT/R2)*TT/R2)/XLK1-$$

$$+ TT/(R2*R2)*(DF1DT*FN2+DF2DT*FN1-FN1*FN2*DR2DT/$$

```

+ R2)/(XLK1*XLK1)
DDYDMM=((A2/YY*DYYDM-DR2DM/R2)*DD*UU/R2)/XLK1-
+ DD*UU/(R2*R2)*(DF1DM*FN2+DF2DM*FN1-FN1*FN2*DR2DM/
+ R2)/(XLK1*XLK1)
DDYDMM=DDYDMM*U0*XM+DYYDM/XM
DDYDMT=((A1/YY*DYYDM-DR2DM/R2)*TT/R2)/XLK1-
+ TT/(R2*R2)*(DF1DM*FN2+DF2DM*FN1-FN1*FN2*DR2DM/
+ R2)/(XLK1*XLK1)
C -----
C NOW EVALUATE THE 2ND DERIVATIVES OF AA
E1=RT*XM*DD*TT/YY
E2=U0*XM**3*UU*DD*DD/YY
C H1=0.5*E1*XM*A3+XM*E2*A4/24.+RT*RT*0.5*Q(10)*A5*YY**(-1.-A5)
H1=F4
H2=0.5*A3*XM*XM*DD*TT/YY+RT*Q(10)*A5*YY**(-1.-A5)
+ +E14*TERM3/YY*XM*XM/24.D0
+ +E22*TERM4/YY*XM*XM*RT/2.0D0
H3=E1*A3+E2*A4/6.
+ +E05*TERM1/YY*XM/24.0D0
+ +E06*TERM2/YY*XM/120.0D0
+ +E14*TERM3/YY*XM*RT/6.0D0
+ +E22*TERM4/YY*XM*RT*RT/2.0D0
H4=0.5*XM/YY*A3*E1*(A3-1.0D0)+XM/YY/24.*A4*E2*(A4-1.)
+ -RT*RT/2.*Q(10)*A5*(A5+1.0D0)*YY**(-2.-A5)
+ +TERM1*E05*(E05-1.0D0)*XM*XM/YY/YY/120.0D0
+ +TERM2*E06*(E06-1.0D0)*XM*XM/YY/YY/720.0D0
+ +TERM3*E14*(E14-1.0D0)*XM*XM*RT/YY/YY/24.0D0
+ +TERM4*E22*(E22-1.0D0)*XM*XM*RT*RT/YY/YY/4.0D0
DH1DT=H2+H4*DYYDT
DH1DM=H3+H4*DYYDM
DDADTT=-XKK+H2*DYYDT+H1*DDYDTT+DYYDT*DH1DT
+ +TERM4*XM*XM/2.0D0
DDADMT=XM*DD*TT+H2*DYYDM+H1*DDYDMT+DYYDT*DH1DM
+ +TERM3*XM/6.0D0

```

```

+   +TERM4*RT*XM
DDADTM=XM*DD*TT+H1*DDYDTM+DYYDM*DH1DT+H3*DYYDT
      DDADMM=RT*TT*DD+U0*UU*DD*DD*XM*XM/2.+H3*DYYDM+H1*
DDYDMM
+   +DYYDM*DH1DM
+   +TERM1/6.0D0
+   +TERM2/24.0D0
+   +TERM3*RT/2.0D0
+   +TERM4*RT*RT/2.0D0
C -----
      RETURN
      END

```

6- XOVER

```

      SUBROUTINE XOVER(T,D,U,Y,XK,XKP2,RT,AM)
      IMPLICIT DOUBLEPRECISION (A-H,O-Z)
      COMMON /COEFFS/A(20),Q(20)
      EQUIVALENCE (UBAR,A(1)),
+   (USTAR, q(1)),
+   (COED, A(15)),
+   (COET, A(14)),
+   (XLMD2, A(06)),
+   (W, q(02)),
+   (ETA, q(8)),
+   (A0, Q(10)),
+   (XLAMDA, Q(11)),
+   (a05, A(16)),
+   (a06, A(17)),
+   (a14, A(18)),
+   (a22, A(19)),
+   (U0, Q(12))
      PARAMETER(ALPHA=0.11,EP=1.0D0,ANU=0.63)

```

```

C-----
C FIXING CONSTANTS...

```

```

XLAMDA=DSQRT(A(6))
A0=ANU/ALPHA/UBAR/XLAMDA
U0=UBAR*USTAR*XLAMDA
AM2U=0.5D0*AM*AM*U0
UBAR1=UBAR-1.0D0
E1=(2.0D0-1.0D0/ANU)/W
E2=(1.0D0-ETA)/W
E3=1.0D0/W
E4=1.6D0/W
E5=-ETA/W
E6=1.5D0*E5+E4+E3
E7=2.0D0*E5+1.5D0*E3
E8=E1+E5+0.5*E3
E9=2.0D0*E1-0.5D0*E3

```

```

C-----
C   FIRST ESTIMATE OF KAPA^2 AND THE XOVER FUNCTION Y.
C   IF (RT.GT.0.0D0)THEN
C   WE PUT THE MEAN FIELD VALUE FOR KAPA^2.....
C   XKP2=RT
C   ELSE
C   XKP2=DABS(2.0D0*RT)/DSQRT(UBAR*XLMD2**0.40476)
C   XKP2=XKP2**(2.0*ANU)
C   END IF
C-----
C   BEGIN ITERATIONS FOR KAPA AND Y.
C   BEST GUESS WE USE THE OLD CROSSOVER FUNCTION
C   Y0=1.0D0/(1.0D0+UBAR*((1.0D0+XLMD2/XKP2)**(0.5D0*W)-1.0D0))
c   Y0=1.0D0/(1.0D0+UBAR*((1.0D0+XLMD2/XKP2)**(0.5D0*W)-1.0D0))
C   DO 100 I=1,300
C   Y=((1.0D0+UBAR1*Y0)/(UBAR*DSQRT(1.0D0+XLMD2/XKP2)))**(W)
c   Y=((1.0D0+UBAR1*Y0)
c   +/(UBAR*(1.0D0+(dsqrt((XLMD2/XKP2)))**(3/2))))**(3/2)
c   Y=((1.0D0+UBAR1*Y0) /
c   + (UBAR*(1.0D0+

```



```

c  + (dsqrt(XLMD2/XKP2))**(3.0D0/2.0D0)**(2.0D0/3.0D0))**(W)
      XKP21=XKP2
      XKP2=RT*Y**E1+AM2U*Y**E2
c  + + (a05*AM**3.0D0*Y**E6)/6.0D0
c  + + (a06*AM**4.0D0*Y**E7)/24.0D0
c  + + (a14*RT*AM*AM*Y**E8)/2.0D0
c  + + (a22*RT**2.0D0*Y**E9)/2.0D0
      ERR=(XKP2-XKP21)/XKP2
      ERR1=(Y-Y0)/Y
      IF(DABS(ERR).LT.1.D-5.AND.DABS(ERR1).LT.1.D-6)GOTO 200
      Y0=Y
100  CONTINUE
C    FINISH THE ITERATION, PRINT OUT ERR MESSAGE FOR NOT
CONVER.
      WRITE(6,11)ERR,RT,AM
11   FORMAT(' XOVER NOT CONVERGE, ERR=',E12.6,' TEMP=',E12.6,'
+   RHO=',E12.6)
C-----
C CONVERGING, ASSIGN VALUES...
200  XK=A0*(Y**(-ALPHA/W/ANU)-1.D0)
      T=Y**E1
      D=Y**(-ETA/W)
      U=Y**E3
      RETURN
      END

```

7- Q-DATA

| | |
|----|-----------|
| 1 | 0.472D0 |
| 2 | 2.1D0 |
| 3 | 30.07D0 |
| 4 | 190.564D0 |
| 5 | 162.66D0 |
| 6 | 4.5922D0 |
| 7 | 0.11D0 |
| 8 | 0.0333D0 |
| 9 | 0.0D0 |
| 10 | 0.0D0 |
| 11 | 0.0D0 |
| 12 | 0.0D0 |
| 13 | 0.0D0 |
| 14 | 0.0D0 |
| 15 | 0.0D0 |
| 16 | 0.0D0 |
| 17 | 0.0D0 |
| 18 | 0.0D0 |
| 19 | 0.0D0 |
| 20 | 0.0D0 |

| | |
|----|---------|
| 1 | UBAR |
| 2 | A3 |
| 3 | A4 |
| 4 | A2 |
| 5 | A1 |
| 6 | LAMBDA2 |
| 7 | C |
| 8 | D1 |
| 9 | UN |
| 10 | AMU2 |
| 11 | AMU3 |
| 12 | AMU5 |
| 13 | UN |
| 14 | CT |
| 15 | CR |
| 16 | A05 |
| 17 | A06 |
| 18 | A14 |
| 19 | A22 |
| 20 | AMU4 |